



Géochimie et nanostructures des carbones des achondrites primitives : recherche de signatures pré-accrétionnelles par SIMS, Raman et METHR

Emeline Charon

► To cite this version:

Emeline Charon. Géochimie et nanostructures des carbones des achondrites primitives : recherche de signatures pré-accrétionnelles par SIMS, Raman et METHR. Sciences de la Terre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112116 . tel-01059791

HAL Id: tel-01059791

<https://theses.hal.science/tel-01059791>

Submitted on 2 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS-SUD 11

ÉCOLE DOCTORALE : *Modélisation et Instrumentation en Physique, Énergies, Géosciences et Environnement*

Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure (Paris) et Centre de
Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (Orsay)

DISCIPLINE Sciences de la Terre

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 09/07/2012

par

Émeline CHARON

Géochimie et nanostructures des carbones
des achondrites primitives : recherche de
signatures pré-accrétionnelles par SIMS,
Raman et METHR.

Directeur de thèse : Jérôme ALEON
Co-directeur de thèse : Jean-Noël ROUZAUD

Chargé de Recherche CNRS (CSNSM, Orsay)
Directeur de Recherche CNRS (ENS, Paris)

Composition du jury :

Rapporteurs :

Sylvie DERENNE
Eric QUIRICO

Directeur de Recherche (BioEMCo)
Professeur (IPAG, Grenoble)

Examineurs :

Bernard MARTY
Martine MAYNE
Philippe SARDA
Brigitte ZANDA

Professeur (CRPG, Nancy)
Ingénieur (CEA, Saclay)
Professeur (IDES, Orsay)
Maître de conférences (MNHN, Paris)

Résumé

Cette thèse est focalisée sur la contribution de l'organisation multi-échelle des carbones des acapulcoïtes – lodranites, pour mieux comprendre l'histoire de leur corps-parent. En effet, plusieurs études réalisées sur les silicates et le métal ont montré (1) que les acapulcoïtes – lodranites proviennent du même corps-parent, (2) que ce corps-parent a été soumis à un métamorphisme thermique important et à un début de différenciation, et (3) que le corps-parent a subi une importante collision avec un autre corps.

Dans toutes les acapulcoïtes – lodranites étudiées, les carbones antérieurement décrits comme graphite sont systématiquement inclus dans les phases métalliques (FeNi). Ceci suggère fortement que ces carbones peuvent être formés par des interactions entre du métal et de la matière organique. Pour préciser ce mode de graphitisation, nous avons réalisé des analogues expérimentaux en chauffant un mélange de coke de saccharose (un analogue chimique et structural de la matière organique insoluble (MOI) chondritique) et de fer, entre 650 et 1600°C, c'est à dire dans une gamme de température reconnue être mise en œuvre pour la différenciation du corps parent des A-L. Puis, nous avons systématiquement combiné observations des carbones de ces météorites avec ceux des analogues expérimentaux. Nous avons développé une méthodologie originale couplant l'étude de l'organisation des échelles micrométriques à nanométriques (par Microscopie Electronique par Transmission et Microspectrométrie Raman) et l'analyse de la composition isotopique des carbones (par SIMS) sur rigoureusement les mêmes plages de dimensions micrométriques.

La MET a montré qu'Acapulco contient du "vrai" graphite, parmi plusieurs phases carbonées plus ou moins graphitisées. En revanche, Lodran, qui est reconnue comme ayant été plus chauffée lors du métamorphisme, ne contient pas de graphite mais seulement un carbone mésoporeux et turbostratique, systématiquement présent au sein de veines. La comparaison avec les mélanges expérimentaux coke de saccharose-fer chauffés indique que le graphite d'Acapulco s'est formé par un mode de graphitisation "catalytique" résultant d'interactions entre le fer et le carbone désordonné. L'absence de graphite dans Lodran dans un environnement riche en fer et chaud est apparemment paradoxale. Ceci implique une arrivée tardive d'une MOI qu'après l'épisode de différenciation partielle, ce qui ne permet plus qu'une carbonisation et exclue toute graphitisation, même "catalytique". Toutes nos observations peuvent être réconciliées si nous considérons une collision du corps-parent des A-L par un corps chondritique apportant MOI et chaleur d'impact. La MOI va être carbonisée et donner un résidu et des effluents hydrocarbonés. Le premier va pouvoir être graphitisé grâce à la présence de fer (cas d'Acapulco), tandis que les seconds vont pouvoir

migrer vers des zones plus froides, où elles vont être seulement carbonisées (cas de Lodran). Ce scénario est conforté par les analyses isotopiques qui prouvent l'origine chondritique du précurseur des carbones des A-L. La grande gamme de variation isotopique de C peut être expliquée dans le cadre de ce modèle en utilisant une distillation de Rayleigh pour chacune des étapes de carbonisation. La composition isotopique d'azote traduit un mécanisme différent relié à la spéciation de l'azote dans l'IOM de départ et ses produits de carbonisation. Nos mesures mettent en évidence une préservation différentielle des fonctions azotées entre les effluents porteurs de nitriles labiles et les carbonisats enrichis en pyroles réfractaires. Il est remarquable que les carbones des A-L aient ainsi pu conserver, en dépit du métamorphisme et du début de différenciation, des signatures pré-accrétionnelles ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$). Nous montrons également pour la première fois que la différenciation planétaire n'induit pas nécessairement une homogénéisation isotopique mais qu'elle peut créer des grandes variations pour le carbone ou, pour l'azote, en révéler une qui préexistait à l'échelle moléculaire.

Abstract

This thesis is focused on the contribution of the multi-scale organization of acapulcoites - lodranites carbons, to understand their parent-body history. Indeed, several studies carried out on silicates and metal showed that (1) acapulcoites and lodranites come from the same parent body, (2) this parent body underwent an important thermal metamorphism and a beginning of differentiation, as well as (3) an important collision with another body.

In all studied acapulcoites and lodranites, carbons previously described as graphite are systematically included in metallic phases (FeNi). This strongly suggests that these carbons could have been formed by interactions between metal and organic matter. To specify this graphitization mode, we performed experimental analogues by heating a blend between saccharose based chars (a chemical and structural analogue of the chondritic insoluble organic matter (IOM)) and iron, between 650 and 1600°C, that is in a range of recognized temperatures of differentiation of A-L parent-body. Then, we systematically combined observations of carbons from these meteorites with those of the experimental analogues. We developed an original methodology coupling the study of the organization at the micrometre to nanometre scales (by Transmission Electron Microscopy and by Microspectrometry Raman), and the analysis of the isotopic composition of carbons (by SIMS) on strictly the same areas of micrometre dimensions.

TEM showed that Acapulco contains some "true" graphite, among several more or less graphitized carbon phases. On the other hand, Lodran, which is recognized as more heated during the metamorphism, does not contain graphite but only a mesoporous and turbostratic carbon, systematically present within veins. The comparison with heated experimental blends of saccharose-based char – iron indicates that the Acapulco graphite was formed by a "catalytic" graphitization mode resulting from interactions between iron and disordered carbon. The absence of graphite in Lodran, in an iron-rich and hot environment, is apparently paradoxical. This implies a late arrival of IOM, after the episode of partial differentiation, which allows a carbonization but excludes any graphitization, even "catalytic". All our observations can be reconciled if we consider a collision of the A-L parent body with a chondritic body bringing IOM and impact heat. The IOM is then carbonized and gives an immobile char residue and hydrocarbon effluents. The first one will be graphitized owing to the presence of iron (case of Acapulco), whereas the second tend to migrate towards colder zones, where they can be only carbonized (case of Lodran). This scenario is strengthened by the isotopic analyses which prove the chondritic origin of the A-L carbons precursor. The large range of carbon isotopic variation can be explained within this model by using

a Rayleigh distillation model for each carbonization stage. The nitrogen isotopic composition reflects a different mechanism related to the IOM nitrogen speciation. Our measurements evidence a differential conservation of nitrogen-bearing moieties with effluents containing labile nitriles and chars enriched in refractory pyrroles. It is remarkable that A-L carbons were thus able to preserve preaccretional signatures ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$), in spite of the metamorphism and a beginning of differentiation. We also show for the first time that planetary differentiation does not necessarily induce an isotopic homogenization, but can yield large variations (in the case of carbon) or, in the case of nitrogen, reveal one, which was a pre-existent at the molecular scale.

Table des matières

Résumé	3
Abstract.....	5
Table des matières	7
Glossaire	13
 Introduction générale.....	 19
 Chapitre 1 Formation du système solaire.....	 25
1. LE SYSTEME SOLAIRE.....	25
1.1. Définition générale.....	25
1.2. Formation du système solaire	29
2. LES METEORITES.....	34
2.1. Définitions générales.....	34
2.2. Les chondrites	35
2.3. Les météorites différenciées.....	38
3. DATATION DU SYSTEME SOLAIRE	40
3.1. Les méthodes radiochronologiques.....	40
3.2. Les systèmes Pb-Pb et Hf-W	41
3.3. Le système Al – Mg	42
3.4. Chronologie de formation du système solaire.....	42
4. LES ACHONDRITES PRIMITIVES	45
4.1. Généralités	45
4.2. Les acapulcoites – lodranites	46
 Chapitre 2 D'où viennent les carbones des météorites ?.....	 57
1. GENERALITES	58
1.1. Les liaisons chimiques des carbones.....	59
1.2. Les formes cristallines du carbone.....	61
1.3. Les carbones amorphes	63
1.4. Les carbones désordonnés (turbostratiques)	64

2.	NOTIONS DE CARBONISATION ET DE GRAPHITISATION	67
2.1.	La carbonisation	68
2.2.	La graphitisation	70
2.3.	Rôle de la pression sur la graphitisation	75
2.4.	La graphitisation catalytique	76
3.	LES CARBONES NATURELS	80
3.1.	Sur Terre	80
3.2.	Matière carbonée extraterrestre	87
4.	CONCLUSION	97

Chapitre 3 Échantillons et méthodes de caractérisation 101

1.	MICROSPECTROMETRIE RAMAN	101
1.1.	Principe	101
1.2.	Procédure analytique	104
1.3.	Analyse spectrale des carbones	105
2.	SPECTROMETRIE DE MASSE PAR EMISSION D'IONS SECONDAIRES ("SIMS" POUR "SECONDARY IONS MASS SPECTROMETRY")	108
2.1.	Principe	108
2.2.	Préparation des standards	110
2.3.	Procédure analytique des mesures de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{15}\text{N}$ dans le carbone	111
2.4.	Développements analytiques réalisés pour la mesure de [C], [N], $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ dans le métal	113
2.5.	Effet de la métallisation	115
3.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	116
3.1.	Principe	116
3.2.	Démarche adoptée pour la caractérisation de l'organisation multi-échelles des carbones par MET	124
3.3.	Techniques de préparation des objets pour la MET utilisées pour ce travail	126
4.	AVANTAGES ET LIMITES DE CES METHODES ; INTERET DE LES COUPLER : VERS UNE 'VISION' PERTINENTE DE L'ORGANISATION DES CARBONES A L'ECHELLE NANOMETRIQUE	130
4.1.	Avantages et limites	130
4.2.	Intérêt du couplage	131

Chapitre 4 Étude des Acapulcoites – Lodranites de référence 137

1. ARTICLE EN PREPARATION POUR SOUMISSION A GCA	137
1.1. Résumé.....	137
1.2. A possible story of the acapulcoite-lodranite parent-body deduced from C, N isotopes and nanostructures of carbons in Acapulco and Lodran	140
2. LA MATIERE CARBONNEE DANS LES ACAPULCOITES – LODRANITES	178
2.1. Etude pétrologique	178
2.2. Etude par microspectrométrie Raman.....	181
2.3. Etude isotopique du carbone	183

Chapitre 5 Réalisation d'analogues expérimentaux..... 193

1. RESUME	193
2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	196
2.1. Choix du creuset.....	196
2.2. Elaboration des analogues.....	197
3. ARTICLE EN PREPARATION POUR SOUMISSION A CARBON	199
4. CONCLUSION	234

Chapitre 6 Discussion générale 239

1. RAPPEL DU CONTEXTE	239
2. MISE EN EVIDENCE DE GRAPHITE <i>STRICTO SENSU</i> DANS ACAPULCO ET ABSENCE DE GRAPHITE DANS LODRAN : UN PARADOXE ?	242
3. DISTINCTION CARBONISATION / GRAPHITISATION : APPLICATION EN SCIENCES DES CARBONES	243
4. L'ORIGINE DU GRAPHITE DES A-L EST DUE A DES INTERACTIONS AVEC LE FER : EVIDENCES NATURALISTES ET EXPERIMENTALES. CONSEQUENCES COSMOCHIMIQUES ET EN SCIENCE DES CARBONES.	248
5. DES SIGNATURES PRE-ACCRETIONNELLES ONT-ELLES PU ETRE PRESERVEES MALGRE LA CARBONISATION ET LA GRAPHITISATION DE LA MOI ? LIEN ENTRE LA POUSSIERE INITIALE DU DISQUE PROTOPLANETAIRE ET LES PHASES MINERALES	

CARBONEES.....	251
6. UNE HISTOIRE DES A-L POUR RESOUDRE LE PARADOXE DU DEGRE DE GRAPHITISATION DE LEURS CARBONES.....	257
Conclusion et Perspectives	262
1. CONCLUSION	262
2. PERSPECTIVES	265
Bibliographie	271

Glossaire

Glossaire

Carbonisation : $HTT < \sim 600^{\circ}\text{C}$: Ensemble de phénomènes physicochimiques avec départ d'une partie des hétéroatomes (H, O, N ...) conduisant à la formation des Unités Structurales de Base (USB), des OML, et de la texture générale, et résultant en un solide cassant irréversible ("semi-coke" pour certains métiers), insoluble dans les solvants organiques lourds. La structure cristallographique est turbostratique.

$1000^{\circ}\text{C} < HTT < 2000^{\circ}\text{C}$: Ensemble de phénomènes physicochimiques avec élimination des derniers hétéroatomes conduisant à un carbone pur ("coke", pour certains métiers). La structure reste turbostratique.

Carbyne : les atomes de carbone sont bi-coordonnés formant une chaîne présentant deux formes limites: polyine : $\text{C} = \text{C} = \text{C}$ et polycumulène : $\text{C} - \text{C} \equiv \text{C}$. C'est une phase très métastable, peu cristallisable, et dont l'obtention à l'état isolé reste un sujet de controverse.

Charbons : roches provenant de l'accumulation massive de débris végétaux puis de leur transformation au cours du temps. Les charbons sont classés en fonction de leur rang.

Chondre : Les chondres sont des petites sphérules de 0,1 à 10 mm de diamètre que l'on ne trouve pas dans les roches terrestres, et principalement constituées de minéraux silicatés tels l'olivine et le pyroxène. Elles sont présentes dans les météorites appelées chondrites.

Coke : synonyme industriel de carbonisat, qui désigne le résidu solide de la carbonisation.

Diamant : corps pur formé d'atomes de carbone tétra-coordonnés dans une structure cubique faces centrées (ou hexagonale: la Lonsdaleïte) et existant à l'état métastable à T et P ordinaires.

Graphène : nom donné à toute couche polyaromatique plane et parfaite dont l'association spécifiquement ordonné avec ces semblables forme un cristal de graphite. Le terme peut s'appliquer d'une manière générale à toute couche polyaromatique, d'extension non définie.

Graphite : les atomes de carbone sont tri-coordonnés et arrangés en hexagones : ils forment une couche atomique polyaromatique plane et parfaite appelée **graphène**. Le graphite hexagonal est formé de l'empilement (séquence dite "AB") de graphènes translétés l'un par rapport à l'autre d'une

longueur de liaison C-C dans des directions alternativement inverses ; c'est la phase thermodynamiquement stable du carbone. Il existe une variété métastable rhomboédrique (séquence d'empilement dite "ABC"), jamais isolée à l'état macroscopique pour laquelle les translations successives se produisent dans la même direction (ce qui a pour conséquence que le 4^{ème} graphène se retrouve superposé au graphène A).

Graphitisation : $2000^{\circ}\text{C} < \text{HTT} < 3000^{\circ}\text{C}$: Apparition de l'ordre cristallographique plus ou moins approché de celui, tridimensionnel, du graphite, suivant que le précurseur est plus ou moins graphitisable.

Kérogène : matière organique dispersée dans les sédiments minéraux, par opposition à la matière organique condensée (tourbe, lignite, charbon).

Morphologie : elle est basée essentiellement sur des considérations géométriques qui ne reflètent pas nécessairement l'organisation 'cristallographique'. Ainsi à des morphologies sphériques peuvent correspondre à des nanostructures concentriques, radiales, isotropes.

Nanostructure : souvent appelée antérieurement "microtexture" ou "microstructure" correspond à l'agencement spatial des USB des échelles nanométriques à micrométriques. A un moment précis de la carbonisation (stade semi-coke, vers 500°C), et fonction de la nature des hétéroatomes présents dans le précurseur (H,O,N,S) et des conditions de carbonisation (granulométrie, vitesse de chauffe, ...), les USB tentent de s'orienter en parallèle pour former des "orientations moléculaires locales" ("OML"), lesquelles vont former des parois de pore.

Polymorphisme : propriété d'un corps simple ou composé d'exister sous plusieurs formes cristallines sans changer de composition mais avec un caractère morphologique différent (d'après J.-B. Dumas en 1837). A noter que le terme **allotropie**, dans l'acception limitée aux seuls corps simples introduite par Berzélius en 1841, s'applique aussi.

Pore : selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), on parle de micropores pour des pores d'un diamètre inférieur à 2 nm, de mésopores entre 2 et 50 nm et de macropores au delà de 50 nm.

Précurseurs non graphitisables : caractérisés par des taux d'hétéroatomes (O, N, S) élevés, tels

que les résines (phénolique, furfurylique, ...), les sucres (glucose, saccharose, ...), etc., qui connaissent une température de ramollissement à peine perceptible au cours de la carbonisation.

Précurseurs graphitisables : essentiellement composés de carbone et d'hydrogène, tels que les brais, qui sont des phases colloïdales complexes, fractionnables par des solvants organiques, et peuvent présenter un véritable point de fusion ; ils sont des résidus de la distillation de pétroles ou de goudrons de houille (brais de houille ou brais de pétrole). Pour certains brais, la carbonisation y développe la mésophase carbonée, composante graphitisable du brai essentiellement constituée d'USB en agencement anisotrope et présentant un comportement de type Cristal Liquide.

Structure : correspond à l'ordre à l'échelle atomique. Il s'agit de l'ordre à courte distance, de l'angström au nanomètre, gouverné par le type de coordination des atomes. Dans le cas des composites carbone-carbone, il s'agit de structures polyaromatiques de dimensions nanométriques ; celles-ci peuvent s'empiler pour former des *unités structurales de base (USB)* qui sont les domaines cohérents en diffraction (ou les cristallites si l'ordre est tripériodique).

Texture : correspond aux organisations résultant d'orientations moléculaires locales s'étendant au-delà de l'échelle du micromètre. Dans le cas d'OML les plus grandes ($> 10 \mu\text{m}$), issues de précurseurs pratiquement dépourvus d'oxygène, on parle de textures lamellaires. Certains coques (comme les coques de gilsonite) ont des textures concentriques. Plus les coques seront dotés d'OML étendues, plus le carbone résultant d'un traitement thermique à 3000°C sera graphitisable.

Turbostratique : qualifie la structure bipériodique adoptée par deux plans de graphène (ou plus) quand ils se superposent sans aucun autre ordre que celui de leur association face contre face.

Unité astronomique (UA) : unité utilisée pour mesurer les distances, surtout entre les objets du Système solaire. Elle est historiquement basée sur la distance entre la Terre et le Soleil et a été inventée en 1958. Une unité astronomique vaut environ 149 597 870,691 km.

Unités Structurales de Base (USB) : nom donné à l'entité particulière constituée d'une association turbostratique de deux (ou trois) graphènes d'extension voisine de celle du coronène. Elles sont les briques élémentaires de tous les matériaux carbonés peu évolués.

Introduction générale

Introduction générale

Ce travail de thèse vise à apporter des éléments nouveaux et originaux pour une meilleure compréhension des premières étapes de la formation des planètes telluriques dans le système solaire. Les achondrites primitives, telles que les acapulcoïtes et les lodranites, sont des météorites issues de planétésimaux en voie de différenciation. L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence un lien entre la poussière initiale du disque protoplanétaire et les phases minérales observées dans ces objets. Parmi les constituants de ces achondrites primitives, j'ai choisi de me focaliser sur les carbones car leur organisation structurale et leur composition isotopique sont des empreintes génétiques de leurs conditions de formation. En effet la nature de la matière organique primitive à l'origine de ces carbones est susceptible de nous renseigner sur la chimie du disque protoplanétaire et son degré de réorganisation dans le corps parent doit permettre de tracer les conditions thermodynamiques des toutes premières étapes de la différenciation planétaire.

Depuis une dizaine d'années, la compréhension de la formation du système solaire et de ses planètes est en constante évolution et a conduit à une vision radicalement différente faisant converger les approches astrophysiques et cosmochimiques. Les observations et les modélisations astrophysiques récentes nous indiquent que les planètes du système solaire se sont accrétées au sein d'un disque protoplanétaire formé suite à l'effondrement d'un cœur dense du nuage moléculaire parent du système solaire. Elles ont également permis de mieux contraindre les premières étapes d'accrétion des planètes et de mettre en évidence la migration des planètes dans le disque protoplanétaire. Parallèlement, les progrès analytiques des méthodes radiochronologiques ont remis en cause l'ordre des différentes étapes d'accrétion et de différenciation des planètes. Les progrès des datations absolues utilisant le système Pb-Pb et le développement du système chronométrique Hf-W ont notamment montré une différenciation extrêmement rapide des premiers planétésimaux dans les deux premiers millions d'années du système solaire (Kleine *et al.*, 2005) et une accrétion plus tardive des objets non différenciés au cours d'une période variant de 2 à 5 millions d'années (Kleine *et al.*, 2011). Il est donc maintenant possible de replacer l'étude des météorites dans le contexte d'un système solaire en évolution.

Les datations ont ainsi montré que les premiers objets formés dans le système solaire sont les inclusions réfractaires des chondrites qui définissent l'instant zéro du système solaire. Une différenciation extrêmement précoce au sein des premiers planétésimaux due à la décroissance de

^{26}Al conduit à la ségrégation d'un noyau métallique échantillonné par les météorites de fer, tandis que les silicates surnagent dans un océan magmatique qui donnera par la suite naissance aux achondrites. Avec la décroissance de ^{26}Al au cours du temps, la quantité de chaleur interne des planétésimaux devient plus faible et les planétésimaux formés par la suite ont préservé la poussière du disque à partir de laquelle ils se sont accrétés ; ce sont les chondrites.

Ces résultats conduisent à l'observation suivante : bien que les chondrites nous donnent un échantillonnage de la poussière du disque protoplanétaire il s'agit de la matière existant dans le disque au moment de leur accrétion et pas nécessairement de la matière ayant donné naissance aux planétésimaux différenciés. Fort heureusement, les achondrites primitives sont des objets intermédiaires entre les chondrites et les achondrites et sont donc issues de planétésimaux formés avant les chondrites mais ayant pu préserver partiellement la signature d'une matière du disque plus ancienne. C'est l'hypothèse de départ de mon travail. J'ai donc choisi de travailler sur les achondrites primitives afin d'essayer d'accéder à une matière plus ancienne que celle des chondrites et de montrer dans quelles mesures elle a pu être modifiée lors des premières étapes de la différenciation planétaire. Les études précédentes des achondrites primitives de la famille d'Acapulco et de Lodran (Acapulcoite – Lodranite) ont montré l'existence de « graphite » présentant des compositions isotopiques "exotiques", suggérant la préservation de matériaux carbonés primitifs (El Goresy *et al.*, 1995-2005 ; McCoy *et al.*, 2006). Dans mon travail de thèse, je vais m'attacher à préciser dans quelle mesure ces carbones sont liés à la matière organique insoluble (MOI) des chondrites, qui représente à ce jour la matière organique la plus primitive du système solaire disponible en laboratoire et dans quelles conditions la matière carbonée à l'origine de ces « graphites » a été réorganisée lors du métamorphisme et de la différenciation planétaire.

L'organisation multi-échelles (structure, nanostructure) des carbones sera étudiée à l'échelle du micromètre par microspectrométrie Raman et à l'échelle du nanomètre par Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR) sur des sections minces effectuées par la méthode FIB (Focused Ion Beam). Afin de coupler analyse structurale et isotopique à la même échelle et exactement aux mêmes endroits, les compositions isotopiques en carbone et en azote seront mesurées *in situ* par Spectrométrie de Masse par émission d'Ions Secondaires (SIMS ou analyse par sonde ionique). Le couplage de ces différentes techniques devrait permettre de faire la part des choses entre signatures précaccrétionnelles et les caractéristiques acquises lors de l'évolution du corps parent. Une observation importante des A-L est l'association systématique du carbone avec le métal (alliage Fe-Ni). Le rôle des métaux, et notamment du fer, est bien connu en tant que

« catalyseur » de graphitisation dans l'industrie sidérurgique. Il pourrait notamment permettre d'expliquer la formation de graphite à des températures aussi basses que celles typiques de la recristallisation des A-L (900 – 1200°C). J'ai donc réalisé au cours de ma thèse des expériences de graphitisation en présence de fer dans ces conditions thermiques d'un analogue terrestre de MOI. L'étude comparée des carbones des A-L et de leurs analogues expérimentaux devrait me permettre de valider les interprétations faites sur les échantillons naturels.

Cette thèse est articulée en six parties :

Nous aborderons dans une première partie la formation du Système Solaire et des météorites et plus particulièrement des Acapulcoïtes – Lodranites.

La seconde partie traitera des différents types de carbone et modes de graphitisation ainsi que d'un état des lieux de la matière organique des météorites.

Dans une troisième partie, nous développerons les différentes techniques utilisées (Raman, MET, SIMS) en détaillant la préparation des échantillons (notamment par FIB), les conditions analytiques, les problèmes rencontrés, l'intérêt de chacune des techniques et surtout de leur couplage.

Le chapitre 4 présentera l'étude de l'organisation multi-échelles et de la composition isotopique des carbones d'Acapulco et de Lodran; il sera composé en grande partie d'un article qui va être soumis à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Le chapitre 5 rassemble les informations sur la réalisation d'analogues expérimentaux de ces carbones météoritiques et sur leur caractérisation multi-échelles; il fera l'objet d'un article qui sera proposé au journal *Carbon*.

Les résultats de cette étude pluridisciplinaire et multi-techniques feront l'objet d'une discussion générale dans un sixième chapitre.

Une conclusion résumera les principales informations nouvelles acquises lors de cette thèse et donnera quelques perspectives de poursuite de ce travail.

Chapitre 1

Formation du système solaire

Chapitre 1 Formation du système solaire

Les théories modernes de l'origine des planètes sont basées sur l'observation du système solaire et des régions où naissent les étoiles dans la galaxie. Différentes approches sont suivies, tout d'abord l'observation et la modélisation des premiers stades de la naissance des étoiles, depuis l'évolution des cœurs denses à la formation d'un disque protoplanétaire. Ensuite, la planétologie comparée permet de mieux comprendre la formation des différentes planètes, y compris en étudiant les petits corps. Enfin, l'étude en laboratoire des échantillons planétaires, récoltés sur Terre ou rapportés par les diverses missions spatiales, permet de contraindre et de comprendre la formation du système solaire. C'est dans ce cadre que se place ma thèse.

1. LE SYSTEME SOLAIRE

1.1. Définition générale

1.1.1. Les planètes du système solaire

Le système solaire est constitué d'une étoile, le Soleil, autour de laquelle orbitent huit planètes et leurs satellites, des petits corps (les planètes naines, les astéroïdes et les comètes) répartis dans deux ceintures et un nuage plus lointain. (Figure I-1)

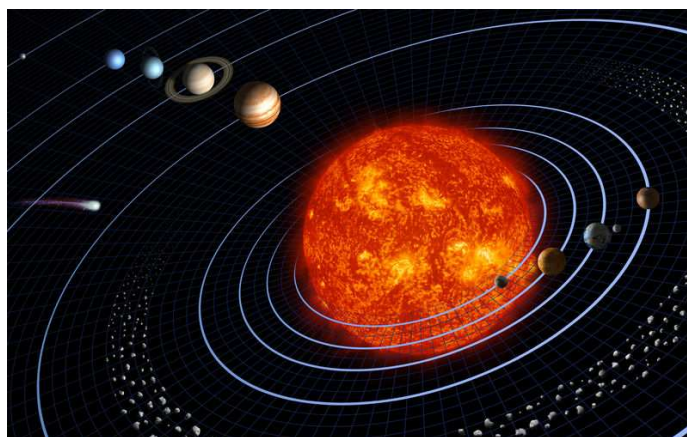


Figure I-1 : Représentation du système solaire (échelle non respectée).

(http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Solar_sys.jpg)

Le Soleil, l'objet le plus volumineux du système solaire, constitue l'essentiel du système solaire à lui seul. Il en contient 99,8% de la masse totale. Sa composition chimique est 74% d'hydrogène, 24% d'hélium et 2% d'éléments plus lourds. Le Soleil est une étoile de type naine jaune de la séquence principale du diagramme de Hertzsprung-Russell, (ce diagramme permet de classer les étoiles selon leur température de surface et leur luminosité intrinsèque), actuellement au

milieu de sa vie.

Depuis le 24 août 2006, en clôture de la 26^{ème} assemblée générale de l'Union Astronomique Internationale, une nouvelle définition du mot planète a été votée et, désormais, le système solaire contient quatre planètes telluriques (Mercure, Vénus, Terre, Mars) qui constituent le système solaire interne, et quatre planètes géantes (Jupiter, Saturne, Uranus, Neptune) qui constituent le système solaire externe. Pluton n'est plus considérée comme « planète » *stricto sensu* mais comme une planète naine au même titre qu'Eris, Makemake et Haumea, des objets transneptuniens (TNO) et Cérès, un astéroïde.

Les planètes telluriques ou planètes rocheuses sont des planètes différenciées qui possèdent trois enveloppes concentriques : la croûte, le manteau et le noyau (Figure I-2). La croûte et le manteau sont composés principalement de roches silicatées. Le noyau est quant à lui constitué de fer et de nickel majoritairement. Leur densité est donc relativement importante et comprise entre 4 et 5,5. Hormis Mercure, elles possèdent toutes une atmosphère.

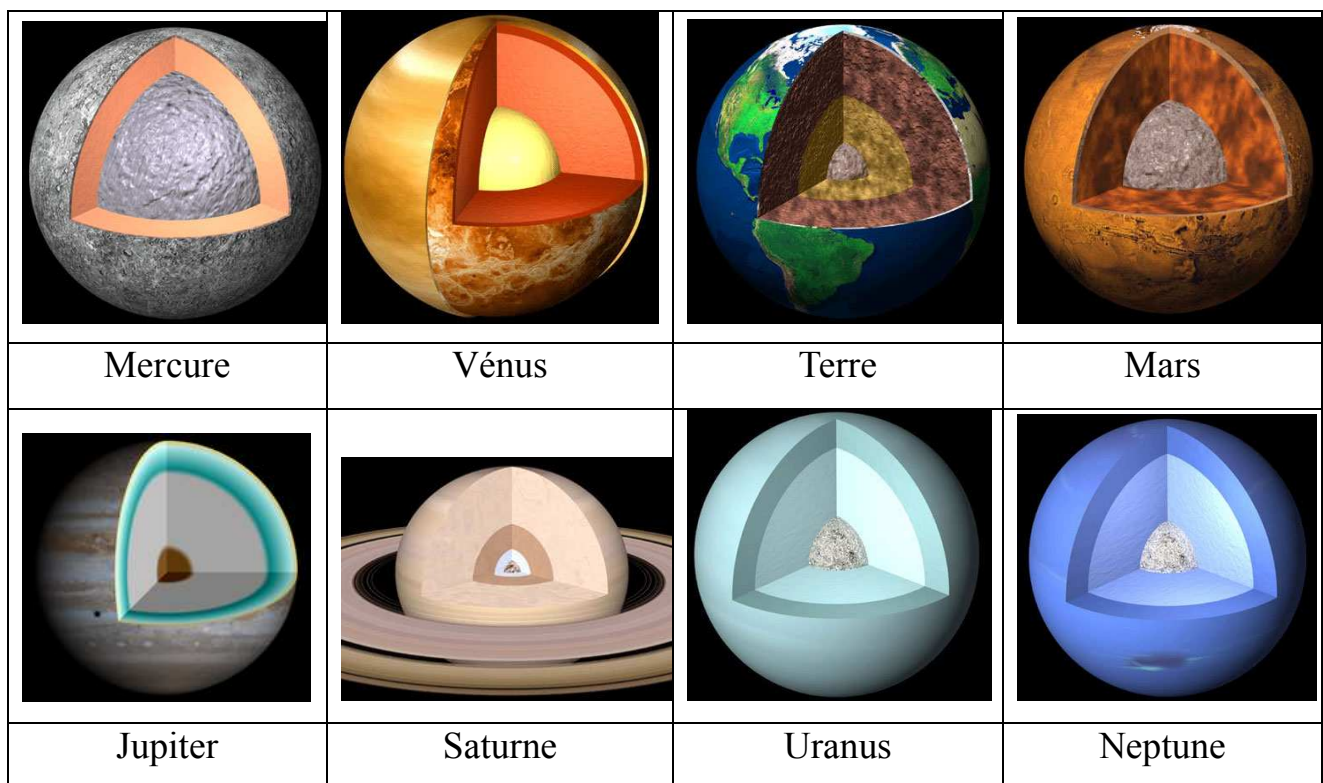


Figure I-2 : Structure interne des planètes telluriques (en haut) et des planètes géantes (en bas). Toutes ces planètes sont différenciées avec la présence d'un noyau rocheux et de diverses couches supérieures (manteaux et croûte). (<http://www.alex-bernardini.com/espace/index.php>)

Les planètes géantes ou gazeuses sont elles aussi différenciées (Figure 2). Mais en

comparaison avec les planètes telluriques, elles sont très volumineuses, peu denses et riches en glaces (ammoniac, eau, méthane,...). Elles sont constituées d'un noyau rocheux et d'une atmosphère épaisse composée principalement d'hydrogène et d'hélium. Elles possèdent des anneaux planétaires ainsi que de nombreux satellites.

1.1.2. Les ceintures

La première ceinture est située dans le système solaire interne, entre Mars et Jupiter, entre 2 et 4 UA (Unité Astronomique, voir glossaire) du Soleil ; c'est la ceinture d'astéroïdes (Figure I-3). Les astéroïdes sont des petits corps de taille généralement inférieure à 300 km de diamètre, certains pouvant atteindre 1000 km. Ils sont composés de roches silicatées et métalliques. Ce sont des objets de la nébuleuse primitive qui n'ont pas pu s'accréter en planètes à cause des perturbations gravitationnelles causés par les planètes géantes, Jupiter principalement. Cérès, une des cinq planètes naines, appartient à la ceinture d'astéroïdes.

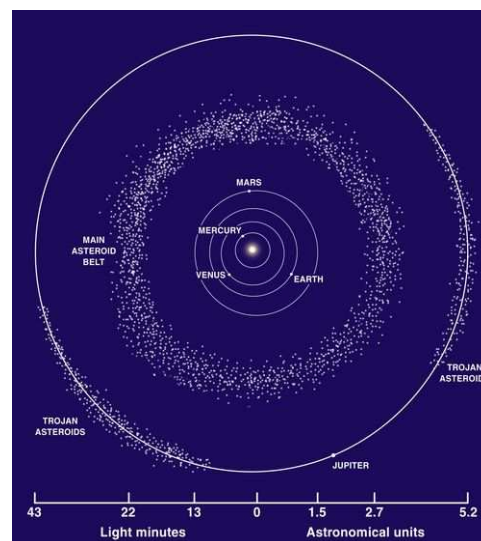


Figure I-3 : Représentation schématique de la ceinture d'astéroïdes.

(http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Asteroid_Belt.jpg)

La seconde ceinture est située dans le système solaire externe et s'étend de l'orbite de Neptune (30 UA du Soleil) jusqu'à environ 100 ou 150 UA, c'est la ceinture de Kuiper (Figure I-4). Elle est composée de petits corps glacés de la taille des astéroïdes, les objets transneptuniens. La ceinture de Kuiper est la source des comètes à courte période (Delsanti et Jewitt, 2006). Comme les astéroïdes, tous ces objets sont des restes extrêmement primitifs des phases précoces d'accrétion du système solaire. Les quatre autres planètes naines appartiennent à la ceinture de Kuiper.

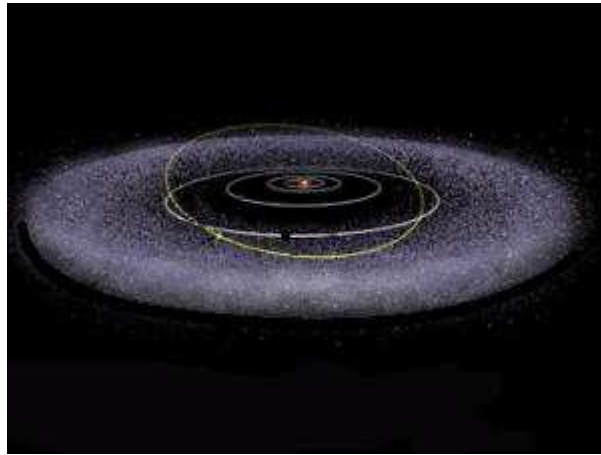


Figure I-4 : Représentation schématique de la ceinture de Kuiper
(http://passionastro.free.fr/Systeme_solaire.html).

La source des comètes à longue période est le nuage de Oort qui s'étend d'une zone située au-delà de la ceinture de Kuiper, vers 10 000 – 30 000 UA, jusqu'à une année-lumière environ (~ 63 000 UA) (Figure I-5). Il entoure le système solaire et le recouvre sous la forme d'une sphère de rayon d'une année-lumière. Ce nuage est constitué de noyaux cométaires de tailles variant de quelques kilomètres à quelques dizaines de kilomètres de diamètre. Ces noyaux se seraient formés par accrétion dans la région des géantes gazeuses, puis ils auraient été soumis, du fait de la présence des planètes géantes, à de nombreuses et intenses perturbations gravitationnelles, les repoussant à la périphérie du système solaire. Le nuage de Oort est un reliquat de la nébuleuse primitive.

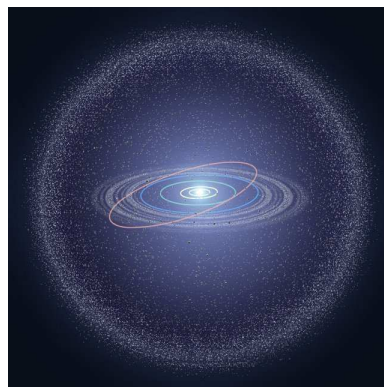


Figure I-5 : Représentation schématique du nuage de Oort
(<http://www.cieletespacephotos.fr/main.php/v/SystemeSolaire/>)

1.2. Formation du système solaire

1.2.1. Formation d'un disque protoplanétaire

Il y a environ 4,6 milliards d'années, le nuage moléculaire parent, dense et froid, du système solaire s'effondre sur lui-même sous l'effet de sa propre gravité et sous l'action de la force centrifuge et de la viscosité. Les zones les plus denses au sein de ce nuage sont appelées "cœurs denses". L'un de ces cœurs denses, d'un rayon de 1000 à 10 000 UA (Montmerle, 2005), va s'effondrer pour donner naissance au système solaire.

Le système étant en rotation sur lui-même, la contraction de la nébuleuse s'accompagne d'une forte augmentation de la vitesse de rotation et d'un fort aplatissement dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation. Un disque protoplanétaire de 500 à 1000 UA de rayon (Montmerle *et al.*, 2006) est ainsi formé dans le plan équatorial de la protoétoile (Figure I-6). La protoétoile continue à se contracter et sa température augmente, ce qui provoque des réactions nucléaires de fusion et donc l'apparition d'une étoile, le Soleil. Le Soleil entre dans la séquence principale du diagramme de Hertzsprung-Russell lorsque la fusion de l'hydrogène commence, c'est-à-dire au bout de cinquante millions d'années (Yi *et al.*, 2001).



Figure I-6 : Photographie prise par le satellite Hubble d'un disque protoplanétaire de la nébuleuse d'Orion (D'après la NASA).

Dans le disque protoplanétaire qui se refroidit, les éléments les plus réfractaires se condensent dans les régions internes chaudes au voisinage du Soleil en formation alors qu'en périphérie du disque, les éléments volatils se condensent en glaces d'eau, de méthane, d'ammoniac et de monoxyde de carbone. Le disque protoplanétaire se stratifie chimiquement et thermiquement (Figure I-7). Ainsi, dans le disque interne chauffé par le jeune soleil, les glaces et les gaz ne peuvent se condenser et seules les roches subsistent. Dans le disque externe, plus froid, les glaces résistent (Chambers, 2004), ce qui va conduire à la formation de petits corps « anhydres » dans les régions

internes, les astéroïdes, et de petits corps glacés à l'extérieur, les comètes et les objets transneptuniens.

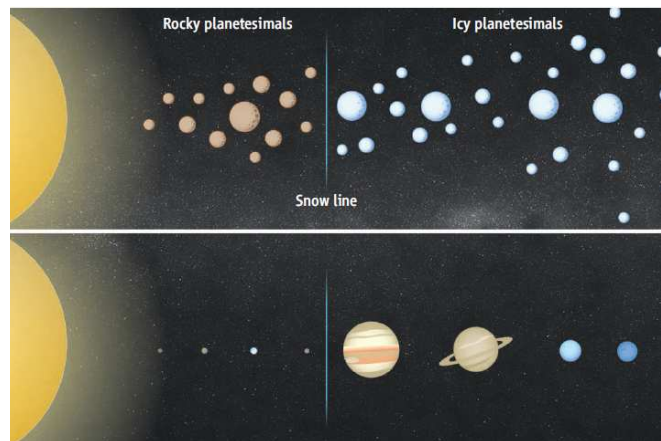


Figure I-7 : La ligne de glace : à l'intérieur de cette ligne, les planétésimaux formés dans le disque sont rocheux, tandis qu'à l'extérieur ils sont glacés. Dans notre système solaire, cette ligne correspond au partage entre les planètes terrestres internes et les géantes gazeuses externes. (D'après Akeson, 2011)

1.2.2. Accrétion et migration des planètes

Grâce à l'équilibre entre la pression et la gravitation des gaz, les grains de poussière s'accumulent dans le plan équatorial du disque protoplanétaire par sédimentation et acquièrent une vitesse relativement forte selon leur taille. Ce phénomène aboutit à la formation d'un disque très fin et très froid de poussières entouré de gaz. (Figure I-8)

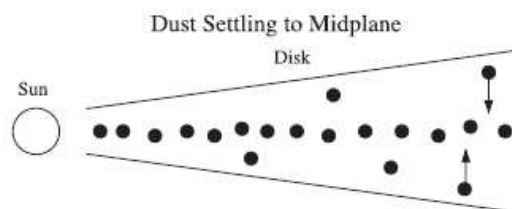


Figure I-8 : Représentation schématisée de la sédimentation des grains de poussières (D'après Chambers, 2004).

Du fait de la turbulence dans le disque, des fluctuations de densité apparaissent et provoquent l'agglomération des grains de poussière entre eux, formant ainsi des grains plus gros jusqu'à des corps de quelques kilomètres à quelques dizaines de kilomètres, appelés planétésimaux. Ce processus d'agrégation est appelé l'accrétion.

Ces planétésimaux continuent de s'attirer par gravitation et de s'accréter. Les plus massifs attirent plus efficacement les petits planétésimaux qui les entourent, et grossissent ainsi plus efficacement. C'est l'accrétion par effet « boule de neige », ce qui correspond à une sorte d'emballage gravitationnel. Les protoplanètes ou embryons planétaires sont ainsi formées et

atteignent quelques centièmes de masse terrestre en 10^5 à 10^6 ans (Wetherill et Stewart, 1989 ; Weidenschilling *et al.*, 1997 ; Kokubo et Ida, 2000 ; Tanaka *et al.*, 2000 ; Chambers, 2004). Le disque atteint désormais la taille de 100 UA (Levison *et al.*, 2007).

L'étape finale de l'accrétion planétaire nécessite quelques douzaines d'embryons de masse comparable à celle de la Lune ou de Mars (0,01 à 0,1 masses terrestres). A cette étape, deux processus importants apparaissent. Le premier est la forte probabilité d'impacts géants entre embryons planétaires (Wetherill, 1989). Les impacts géants conduisent presque inévitablement à une fusion à l'échelle de la planète (Asphaug *et al.*, 2006). Le second processus clé dans l'assemblage final des planètes est la dispersion des composés gazeux de la nébuleuse solaire, appelé la photoévaporation. La perte de ce composé gazeux va réduire la vitesse d'amortissement sur les petits objets, qui vont à tour de rôle réduire leur capacité à amortir la vitesse des embryons planétaires, à mener aux collisions, et à un niveau supérieur, aux impacts géants.

Cette accrétion finale s'est produite sur une échelle de temps de $10^7 - 10^8$ années. Lorsque l'embryon planétaire de Jupiter dépasse les 100 masses terrestres, il interagit gravitationnellement avec le gaz du disque et migre vers le protosoleil, repoussant ainsi les embryons planétaires rocheux (les futures planètes telluriques) vers le protosoleil, pour former un anneau compact d'embryons planétaires. Lorsque l'embryon planétaire de Saturne atteint 100 masses terrestres, il se met à migrer vers le protosoleil, il rattrape le précédent et l'oblige par le jeu des forces gravitationnelles à s'éloigner du protosoleil, laissant ainsi la place aux embryons planétaires rocheux qui peuvent alors croître. Ce modèle, baptisé le Grand Tack, permet d'expliquer la petite taille de Mars. En effet, Mars, étant en bordure de l'anneau d'embryons planétaires, pourrait avoir eu moins de roches à accréter (Walsh *et al.*, 2011). Cette vision de la formation de Mars est confortée par une récente étude géochimique de météorites martiennes qui propose que Mars soit un embryon planétaire (Dauphas *et al.*, 2011). Les planètes géantes pourraient avoir migré plus rapidement qu'elles se sont accrétées, par conséquent collectant du matériau au long de leur trajet (Kallenbach *et al.*, 2000 ; Chambers, 2004 ; Montmerle *et al.*, 2006). Un autre modèle, le modèle de Nice, confirme ce phénomène de migration des planètes (Tsiganis *et al.*, 2005 ; Morbidelli *et al.*, 2005 ; Gomes *et al.*, 2005).

1.2.3. Les processus de différenciation

Avant la fin de leur accrétion, les planètes se sont différenciées, c'est-à-dire qu'elles se sont stratifiées avec une croûte, un manteau et un noyau. Pour que cette différenciation ait lieu,

différentes sources d'énergie ont été mises en jeu pour chauffer l'intérieur de ces planètes. En effet, le matériau initial, en équilibre thermique avec la nébuleuse à 27°C (Woolum et Cassen, 1999), doit être chauffé jusqu'au point de fusion du fer à 1500°C (Fei *et al.*, 1997). La ségrégation métal – silicate se produit dès que la température est supérieure à 988°C, par percolation par densité d'un liquide Fe/FeS vers le cœur (Ricard *et al.*, 2009). La ségrégation métal – silicate n'implique la fusion des silicates que si la température est supérieure à la température de fusion des silicates (1150°C (solidus) à 1500°C environ) (Ricard *et al.*, 2009).

L'énergie potentielle de gravitation est nécessaire pour former un planétésimal. Mais cette source d'énergie est insuffisante pour atteindre le point de fusion du fer. Cependant, elle rentre en jeu pour chauffer la partie externe des plus grosses planètes.

Lors de la phase des impacts géants, l'énergie associée à l'impact (énergie gravitationnelle de l'impacteur et énergie cinétique associée aux vitesses relatives de l'impacteur et de l'impacté) est transformée en chaleur. Mais cette chaleur, comme la précédente, n'est pas suffisante pour atteindre la fusion du fer dans les planétésimaux de taille comprise entre 200 et 1500 km. (Monteux *et al.*, 2007 ; Ricard *et al.*, 2009)

Les planétésimaux contiennent des éléments radioactifs, comme l'uranium (U), le thorium (Th) ou le potassium (K), qui, en se désintégrant, produisent de la chaleur. Ces éléments ont une période de désintégration longue, de l'ordre du milliard d'années. Les planétésimaux se refroidissent par la surface. Ainsi, si le rapport surface/volume est faible, le rayon étant important, le planétésimal ne peut se refroidir et la température interne augmente. Mais cette chaleur n'est toujours pas suffisante pour atteindre le point de fusion du fer. Cependant, les planétésimaux contiennent également des éléments radioactifs de courte période (de l'ordre de la dizaine de millions d'années), comme l' ^{26}Al (demi-vie de 750 000 ans) ou le ^{60}Fe . Lors de la décroissance de l' ^{26}Al en ^{26}Mg (ou du ^{60}Fe en ^{60}Ni), un dégagement de chaleur se produit. Ces deux éléments étant en concentration suffisante dans les planétésimaux et leur désintégration assez énergétique, leur désintégration fut la principale source de chaleur lors de l'accrétion (Hutcheon et Hutchison, 1989 ; Shukolyukov et Lugmair, 1993 ; Carlson et Langmuir, 2000 ; Yoshino *et al.*, 2003 ; Rubie *et al.*, 2007). La désintégration de l' ^{26}Al (et du ^{60}Fe) permet à des objets de taille supérieure à 10 km, formés précocement, d'atteindre en leur cœur des températures permettant la fusion du fer, donc la ségrégation métal – silicate, et la formation d'un noyau métallique. (Figure I-9)

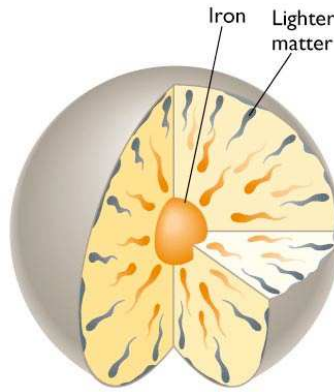


Figure I-9 : Représentation schématique de la migration du fer vers le centre de la planète et des éléments légers vers la surface. (<http://www.flickr.com/photos/mitopencourseware/3589459110/>)

La chaleur accumulée (énergie d'accrétion, énergie radioactive,...) ne pouvant être évacuée efficacement à cause de l'absence de convection interne, la partie externe silicatée des planétésimaux fond et donne naissance à un océan magmatique. C'est la différenciation, avec la séparation du métal et des silicates qui conduit à la formation d'un noyau métallique et le manteau silicaté. Par la suite, la fusion partielle du manteau silicaté permet aux éléments incompatibles, comme Si et Al, de former des minéraux plus légers qui vont flotter à la surface du liquide, donnant ainsi naissance à la croûte.

L'efficacité de la formation d'un noyau métallique par les impacts géants sur les corps de plus de 1500 km indique que les embryons planétaires de la taille de la Lune ou de Mars avaient probablement tous un noyau métallique. Les planètes telluriques formées à partir de ces embryons ont donc probablement eu un noyau formé par accrétion hétérogène d'objets ayant un noyau préexistant (Ricard *et al.*, 2009).

Cette description de la formation du système solaire par des méthodes astrophysique et géophysique peut être complétée et confrontée à l'étude pétrologique et géochimique d'échantillons issus des petits corps formés lors de ces différentes phases : les météorites.

2. LES METEORITES

2.1. Définitions générales

2.1.1. *Qu'est-ce qu'une météorite*

Les météorites sont des fragments d'astéroïdes et/ou de comètes ; ce sont des résidus de la nébuleuse protosolaire. Elles permettent un échantillonnage des corps rocheux du système solaire. Elles renseignent sur les états initiaux de la formation du système solaire. La matière extraterrestre de taille micrométrique (*i.e.* poussières), collectée dans la stratosphère inférieure et dans les glaces polaires, sont appelées interplanetary dust particles (IDP). Certaines IDPs peuvent représenter du matériau cométaire tandis que certaines météorites sont des fragments de Mars ou de la Lune. Il existe deux manières de collecter des météorites : soit en observant la chute et en récupérant la roche au point d'impact (on parle alors de 'chutes'), soit en les cherchant dans les déserts chauds ou froids (on parle alors de 'trouvailles'). Lors de leur entrée dans l'atmosphère terrestre, la surface de la météorite entre en fusion et forme une croûte noire et lisse appelée « croûte de fusion ». Ainsi il est plus facile de les repérer sur des surfaces claires comme les déserts, ou blanches comme les glaces. Les météorites prennent généralement le nom de la localité où elles ont été découvertes (ex : la météorite Acapulco est tombée à Acapulco au Mexique). Les météorites de désert ont le nom de ce dernier ou d'une localisation géographique de ce désert et un numéro (ex : NWA725 (North West Africa) est le nom de la 725^{ème} météorite trouvée au nord ouest du Sahara).

2.1.2. *Les grandes familles de météorites*

Il existe, au 17 octobre 2011, 58 652 météorites répertoriées par la Meteoritical Society qui est l'instance internationale de qualification (<http://www.meteoriticalsociety.org/>). Deux grandes familles de météorites peuvent être distinguées : les météorites non différenciées qui sont des agrégats de la poussière du disque, également nommées chondrites, et les météorites différenciées issues de corps parents ayant subi une différenciation métal - silicates. Au sein de chacune des familles, des groupes et sous-groupes ont été définis afin de mieux les distinguer et les comparer. La classification des météorites est résumée dans la Figure I-10.

Meteorite classification																
Chondrites												Nonchondrites				
Class →	Carbonaceous							Ordinary		Enstatite			Primitive		Differentiated	
Group →	CI	CM	CO	CR	CB	CH	CV	CK	H	L	LL	EH	EL	R	K	
Petr. type →	1	1-2	3-4	1-2	3	3	3-4	3-6	3-6			3-6		3-6	3	
Subgroup →					CB _a CB _b		CV _A CV _B CV _{red}									

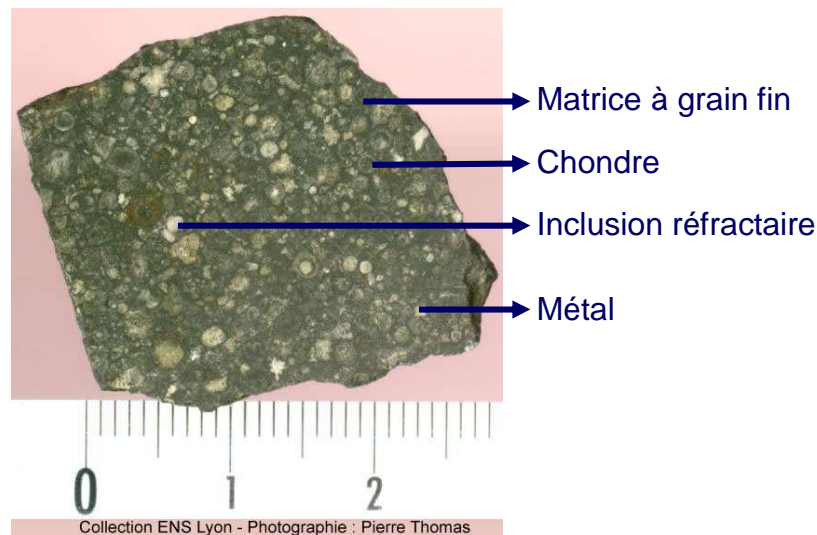


Figure I-11 : Constituants de la chondrite Allende. (<http://planet-terre.ens-lyon.fr/>)

Les chondres constituent le composant le plus abondant des chondrites; ce sont de petites sphérules de 0,1 à 10 mm de diamètre constituées d'olivine et de pyroxène majoritairement, baignant dans une mésostase (voir glossaire) feldspathique, et contenant souvent du métal ou des sulfures de fer. Certains chondres sont arrondis ce qui indique qu'ils ont été entièrement fondus dans le vide, mais d'autres ont une forme irrégulière soit parce qu'ils n'ont été qu'en partie fondus soit parce qu'ils ont accréte d'autres particules alors qu'ils se solidifiaient. Quoiqu'il en soit, les chondres sont des particules ignées qui ont cristallisé très rapidement (en quelques minutes voire en quelques heures).

Les inclusions réfractaires (0,01 – 10 vol.%) sont des inclusions riches en calcium et aluminium (Calcium–Aluminium-rich Inclusions ou CAIs) et des agrégats amiboïdes d'olivine (amoeboid olivine aggregates ou AOAs). Les CAIs sont composés de minéraux de haute température comme le spinelle, la melilite, l'hibonite, la pérovskite et le diopside riche en aluminium et titane.

La matrice (1 – 80 vol.%) est un matériau à grain fin (5 – 10 μm) qui remplit les interstices entre les autres constituants. Parfois, elle peut aussi correspondre à des bordures plus ou moins bien définies des chondres. Cette matrice est riche en éléments volatils comme C, H, O, N et les gaz rares. Les matrices des chondrites ont diverses minéralogies : la plupart sont des mélanges déséquilibrés de silicates hydratés ou anhydres, d'oxydes de fer, de sulfures, et de matière organique (généralement moins de 1%). Elle contient aussi de rares grains dits « présolaires », c'est-à-dire plus vieux que le système solaire, sous la forme de grains de carbures de silicium (les plus abondants), de nanodiamants ou de grains de graphite. Du fait de sa granulométrie fine, elle est très sensible aux modifications tardives comme la circulation de fluides ou un métamorphisme même léger.

Les grains de métal représentent moins de 0,1% (pour les CI-CM) à 70% (pour les CB) du volume de la météorite (Scott et Krott, 2003). Ils apparaissent dans et en dehors des chondres et ont généralement une taille supérieure au micromètre et pouvant atteindre le millimètre. Ces grains se sont formés à haute température ($1077 < T < 1327^{\circ}\text{C}$) et sont composés d'un alliage fer – nickel avec des teneurs en Ni variant de 5-10% (kamacite) à plus de 20% (taenite).

Le carbone est un composant de la matrice des chondrites. Il s'y trouve principalement sous forme de matière organique. Il existe deux types de matière carbonée dans les chondrites : les composés solubles, extraits par des solvants, et la matière organique insoluble (MOI), déminéralisée par attaque acide (HF/HCl). La partie insoluble représente 75 à 95% en masse de la matière organique totale des chondrites carbonées. Cette matière organique insoluble est considérée comme le réservoir majeur de gaz rares dans les chondrites carbonées (Lewis *et al.*, 1975 ; Marrocchi *et al.*, 2005). La matière organique sera décrite plus en détail dans le chapitre 2.

2.2.2. Description

Les chondrites sont divisées en trois classes principales (Figure I-10) : les chondrites carbonées (CC), les chondrites ordinaires (OC) et les chondrites à enstatite (EC), et deux classes mineures : les chondrites K et R. (Scott et Krot, 2003 ; Krot *et al.*, 2003)

- les chondrites carbonées sont divisées en huit sous-groupes (CI, CM, CR, CH, CB, CV, CK et CO) basés sur leur composition chimique et isotopique, ainsi que sur leur pétrologie et leur minéralogie. Le terme carboné est un peu abusif car seuls trois groupes des CC sont enrichis en carbone (~5% dans les CI) : les CI, les CM et les CR. Les lettres désignant les 8 groupes réfèrent à une chondrite typique de ce groupe (une chute en général) ;
- les chondrites ordinaires sont divisées en trois sous-groupes, caractérisés par des lettres désignant la teneur en fer global. Les chondrites H (high) ont une forte teneur en fer total, les chondrites L (low) ont une faible teneur en fer total et les chondrites LL ont une faible teneur en fer métallique relativement à la teneur en fer total, ainsi qu'une faible teneur en fer total ;
- les chondrites à enstatite comprennent deux sous-groupes avec différentes teneurs en fer métallique : EH (high) et EL (low).

Les chondrites sont aussi classées selon leur type pétrologique (1 – 6), qui indique l'étendue des modifications post-accrétionnelles. La séquence croissante de type 3 (appelée non équilibrée) à type 6 (appelé équilibré) représente une augmentation du degré de l'équilibre chimique et de la recristallisation, attribuée au métamorphisme thermique (Van Schmus et Wood, 1967). La séquence

décroissante de type 3 à type 1 traduit une augmentation du degré d'hydratation et de l'abondance de silicates hydratés, traduisant les circulations de fluides et l'altération aqueuse. Les chondrites de type 3 sont les moins métamorphosées et les moins altérées ; les types 6 sont les plus métamorphosées et les types 1 les plus altérées par l'eau. Des sous-divisions sont utilisées dans certaines familles pour lesquelles un continuum métamorphique est observé (cas des types 3 : CV/CK, CO, OC et EC) ou d'altération (cas des types 2 : CM) (Sears *et al.*, 1991). La réalité est souvent plus complexe, avec des météorites pouvant avoir subi à la fois altération aqueuse et métamorphisme dans des épisodes distincts.

2.3. Les météorites différenciées

Les météorites non-chondritiques ne contiennent aucun des composants des chondrites, mais elles sont issues de matériaux chondritiques (Krot *et al.*, 2003). Leur degré de fusion est très variable, c'est pourquoi elles ont été divisées en deux catégories : les primitives (décrites plus loin) et les différenciées.

Les météorites différenciées dérivent de corps parents ayant subi divers degrés de fusion partielle, d'homogénéisation isotopique et de différenciation. Ces météorites sont subdivisées en trois groupes en se basant sur l'abondance du métal : les achondrites (pauvres en métal), les lithosidériles (*stony irons*) et les météorites de fer (Figure I-12).

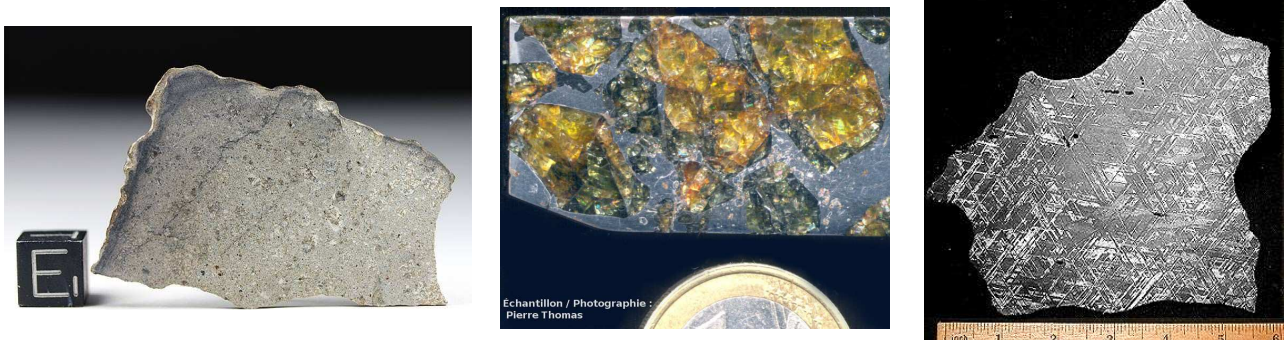


Figure I-12 : Photographie de météorites différenciées : eucrite (NWA6261), pallasite (Esquel) et météorite de fer (Gibeon). (<http://j2mm.unblog.fr/2010/08/28/>; <http://planet-terre.ens-lyon.fr/> ; www.ricestone.com/NASA)

- les achondrites proviennent d'une croûte ou d'un manteau de planétésimal différencié. Elles présentent des textures ignées modifiées ou non par des impacts et/ou par le métamorphisme thermique. Elles ont vraisemblablement cristallisé à partir d'un magma. Elles ont des abondances d'éléments lithophiles, sidérophiles, chalcophiles et atmophiles qui sont fortement fractionnées par rapport aux matériaux chondritiques (Mittlefehldt *et al.*, 2007).

- Elles regroupent des météorites provenant de l'astéroïde Vesta : les HED (Howardites, Eucrites et Diogénites), de Mars : les SNC (Shergottites, Nakhilites et Chassignites), de la Lune et d'autres astéroïdes. Elles peuvent être aussi divisées selon leur teneur en calcium : les achondrites riches en calcium ($> 5\%$) sont les angrites, les eucrites et les howardites, et les achondrites pauvres en calcium ($< 3\%$) sont les diogénites, les ureilites et les aubrites ;
- les lithosidérites sont constituées de métal et de minéraux silicatés, et rassemblent les mésosidérites et les pallasites. Les mésosidérites sont des brèches composées en proportions à peu près égales de silicates et de métal + sulfures (FeNi et troilite (FeS)). Elles peuvent être divisées en trois classes pétrologiques basées sur la teneur en orthopyroxène (Hewins, 1984, 1988) et subdivisées en quatre sous-types basés sur l'augmentation de l'équilibre métamorphique des silicates (Powell, 1971). Les pallasites sont formées à parts égales de silicates (principalement d'olivine) et de métal. Il existe trois sous-groupes de pallasites dont les différences (minéralogie et composition des silicates, la teneur en métal et la composition isotopique de l'oxygène) suggèrent qu'ils sont originaires d'au moins trois corps astéroïdaux différents (Mittlefehldt *et al.*, 1998) ;
 - les météorites de fer sont classifiées sur la base de leurs propriétés chimiques et structurales. Il en existe treize groupes chimiques. D'un point de vue structural, les météorites de fer sont caractérisées par les figures de Widmanstätten (Figure I-13) qui résultent, lors du refroidissement du corps parent, de la croissance orientée entre la kamacite (α -FeNi) et des régions riches en nickel composées de plusieurs phases (tétrataenite (FeNi quadratique), phase FeNi cubique centrée (α_2 -FeNi) et awaruite (FeNi₃)). Les évidences chimiques indiquent que les météorites de fer ont été formées par cristallisation fractionnée, probablement dans les noyaux de planétésimaux différenciés. (Mittlefehldt *et al.*, 2007)

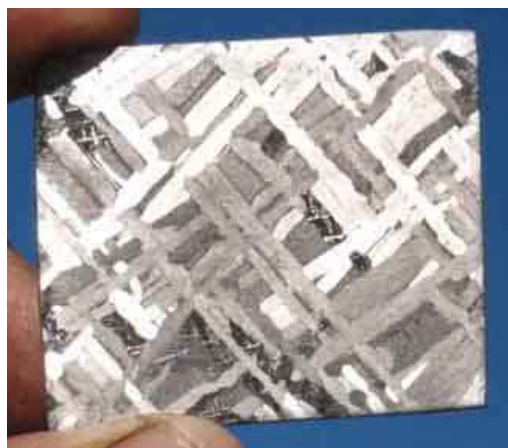


Figure I-13 : Figures de Widmanstätten de la météorite de fer Historic Cape York révélées après une attaque par l'acide nitrique suivie d'un polissage. (www.arizonaskiesmeteorites.com)

Replacer les météorites dans le contexte de formation du système solaire nécessite de connaître leur âge.

3. DATATION DU SYSTEME SOLAIRE

3.1. Les méthodes radiochronologiques

La radiochronologie repose sur la radioactivité naturelle des éléments. La radioactivité est un processus de désintégration nucléaire d'un isotope père en un isotope fils qui est indépendant de tous les processus physiques et chimiques que peuvent subir les roches qui le contiennent, ce qui en fait un chronomètre fiable. Le taux de désintégration est la probabilité qu'un élément radioactif se désintègre par unité de temps et est propre à chaque isotope radioactif. La température de fermeture est définie comme étant la température en deçà de laquelle la diffusion de l'isotope fils est négligeable. L'âge d'une roche peut alors être défini comme le temps écoulé depuis que la roche a été refroidie à une température inférieure à la température de fermeture.

Le développement des radiochronomètres a permis une meilleure compréhension de la formation du système solaire. En effet, la mesure des radioactivités à courte et longue périodes dans les météorites a permis de déterminer, respectivement, des durées (âges relatifs) et des datations (âges absolus) de leur formation. Ces datations sont basées sur la décroissance radioactive de certains éléments. Pour les radioactivités de longue période ($^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ ou $^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$), les âges absolus sont calculés à partir du temps présent alors que pour les radioactivités de courte période ($^{26}\text{Al} - ^{26}\text{Mg}$, $^{60}\text{Fe} - ^{60}\text{Ni}$ ou $^{182}\text{Hf} - ^{182}\text{W}$), les âges relatifs sont calculés à partir d'une référence d'âge connu. En général, la référence utilisée est l'âge des CAIs des chondrites. Ces objets sont les plus anciens du système solaire, leur l'âge est compris entre ~ 4567 et 4569 millions d'années (Ma) (Amelin *et al.*, 2002, 2006 ; Bouvier *et al.*, 2007, 2008 ; Jacobsen *et al.*, 2008). Cet âge est considéré comme étant l'âge du système solaire.

Tableau I-1 : Liste des radioactivités à courte et à longue périodes utilisées en cosmochimie.

Courte période				Longue période	
Système	T _{1/2} (Ma)	Rapport initial	Référence	Système	T _{1/2} (Ga)
⁷ Be- ⁷ Li	53 jours	⁷ Be/ ⁹ Be = 6.10 ⁻³	Chaussidon <i>et al.</i> , 2006	⁴⁰ K- ⁴⁰ Ar	1,25
⁴¹ Ca- ⁴¹ K	0,1	⁴¹ Ca/ ⁴⁰ Ca = 1,5.10 ⁻⁸	Srinivasan <i>et al.</i> , 1994	⁸⁷ Rb- ⁸⁷ Sr	48,8
²⁶ Al- ²⁶ Mg	0,73	²⁶ Al/ ²⁷ Al = 5.10 ⁻⁵	Lee <i>et al.</i> , 1976 Tachibana et Huss, 2003	¹⁸⁷ Re- ¹⁸⁷ Os	41,6
⁶⁰ Fe- ⁶⁰ Ni	2,62	⁶⁰ Fe/ ⁵⁶ Fe < 1,6.10 ⁻⁶	Mostéfaoui <i>et al.</i> , 2004 Rugel <i>et al.</i> , 2009	²³² Th- ²⁰⁸ Pb	13,9
¹⁰ Be- ¹⁰ B	1,38	¹⁰ Be/ ⁹ Be = 9,5.10 ⁻⁴	McKeegan <i>et al.</i> , 2000 Chmeleff <i>et al.</i> , 2010	²³⁵ U- ²⁰⁷ Pb	0,704
⁵³ Mn- ⁵³ Cr	3,7	⁵³ Mn/ ⁵⁵ Mn = 3,7.10 ⁻⁴	Birck et Allègre, 1985	²³⁸ U- ²⁰⁶ Pb	4,468
¹⁰⁷ Pd- ¹⁰⁷ Ag	6,5	¹⁰⁷ Pd/ ¹⁰⁸ Pd = 2.10 ⁻⁵	Kelly et Wasserburg, 1978		
¹⁸² Hf- ¹⁸² W	9	¹⁸² Hf/ ¹⁸⁰ Hf = 1,6.10 ⁻⁴	Quitté et Birck, 2004		
¹²⁹ I- ¹²⁹ Xe	15,9	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I = 1.10 ⁻⁴	Jeffery et Reynolds, 1961		

3.2. Les systèmes Pb-Pb et Hf-W

Le système U–Pb est le chronomètre utilisé pour la datation absolue de la formation du système solaire. Les variations des couples ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb et ²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb sont utilisées afin d’obtenir la meilleure précision sur les âges de cristallisation. Récemment, la découverte de la radioactivité éteinte du ²⁴⁷Cm qui décroît en ²³⁵U suggère que le rapport ²³⁵U/²³⁸U dans les CAIs soit variable et que cette variabilité puisse expliquer les incohérences dans l’intercalibration des différents chronomètres (Brennecka *et al.*, 2010).

La décroissance de l’¹⁸²Hf en ¹⁸²W, avec une demi-vie de 9 Ma, est particulièrement utile pour étudier l’accrétion planétaire et la formation des noyaux (Kleine *et al.*, 2009). Pendant la formation du noyau, le tungstène (W) se répartit préférentiellement dans le métal alors que l’hafnium (Hf) reste dans le manteau silicaté. Au fil du temps, le manteau accumule du ¹⁸²W radiogénique par la désintégration de l’¹⁸²Hf, tandis que la composition isotopique en W du noyau reste constante. A condition que la formation du noyau ait eu lieu lorsque l’¹⁸²Hf était présent, le manteau va contenir un excès de ¹⁸²W par rapport à une planète non différenciée, alors que le noyau conserve la composition isotopique du tungstène acquise au moment de la formation du noyau et donc développe un déficit de ¹⁸²W. Lors du calcul de l’âge de formation du noyau, il est admis que l’évolution isotopique de l’Hf-W de la roche totale de la planète non différenciée était semblable à celle des météorites chondritiques non différenciées. La base de cette hypothèse est que l’Hf et le W

sont des éléments réfractaires qui n'étaient pas fortement fractionnés par des processus dans la nébuleuse solaire. Comme tels, ils devraient être présents dans des abondances relatives constantes d'un bout à l'autre du système solaire.

3.3. Le système Al – Mg

Avec une demi-vie de ~ 0.73 Ma, la décroissance de ^{26}Al en ^{26}Mg convient parfaitement pour dater les météorites et les processus planétaires qui se sont produits dans les cinq premiers millions d'années de notre système solaire (Lee *et al.*, 1976).

L' ^{26}Al est formé par réaction nucléaire dans les supernovae. Au début du système solaire, le rapport $^{27}\text{Al} / ^{26}\text{Al}$ valait $5,2 \cdot 10^5$ (Jacobsen *et al.*, 2008). Au bout de 2 à 3 millions d'années, l'essentiel de l' ^{26}Al a disparu pour former du ^{26}Mg . A la différence des chronomètres à courte période, comme le système $^{182}\text{Hf} - ^{182}\text{W}$, Al et Mg sont des éléments réfractaires et lithophiles, et sont donc insensibles aux fractionnements métal – silicate. Le chronomètre $^{26}\text{Al} - ^{26}\text{Mg}$ est donc le meilleur outil pour contraindre précisément le moment de la fusion des silicates sur les planétésimaux différenciés.

Lors de la décroissance de l' ^{26}Al , un dégagement de chaleur se produit. Cette décroissance de ^{26}Al (mais aussi du ^{60}Fe) est la principale source de chaleur lors de l'accrétion. Les impacts sont une autre source de chaleur possible. Ces sources de chaleur, comme nous l'avons vu précédemment, ont pour effet d'initier la différenciation.

3.4. Chronologie de formation du système solaire

L'étude des radioactivités éteintes de courte période permet de préciser une chronologie relative de l'histoire du système solaire depuis la période du disque jusqu'à la période planétaire. Les inclusions réfractaires (CAI) sont les premiers solides condensés à partir du gaz de la nébuleuse. Comme nous venons de le voir, les CAIs ont l'âge le plus ancien connu (4568,5 Ma). Les corps les plus chauds, c'est-à-dire les corps-parents des météorites de fer, sont les premiers à se former. Les chondres se forment 3 Ma plus tard que ces derniers. Puis les corps parents des achondrites se forment plus rapidement et avant ceux des chondrites. La différenciation aurait pu détruire les caractères primitifs de ces météorites et jouer sur la composition isotopique et l'organisation de la matière organique (ou des carbones qui en dérivent) de ces objets. Bizzarro *et al.* (2005) montrent que la fusion étendue des silicates et la différenciation de corps rocheux se sont produites durant les trois premiers millions d'années de la formation du système solaire, c'est-à-dire

quand l' ^{26}Al et le ^{60}Fe étaient présents en quantités suffisantes pour induire la fusion de planétésimaux. Finalement, la modélisation thermique contraint l'accrétion de ces planétésimaux différenciés dans le premier million d'années de la formation du système solaire, c'est-à-dire avant l'accrétion du corps parent des chondrites, comme l'explique la Figure I-14 (Elkins *et al.*, 2011).

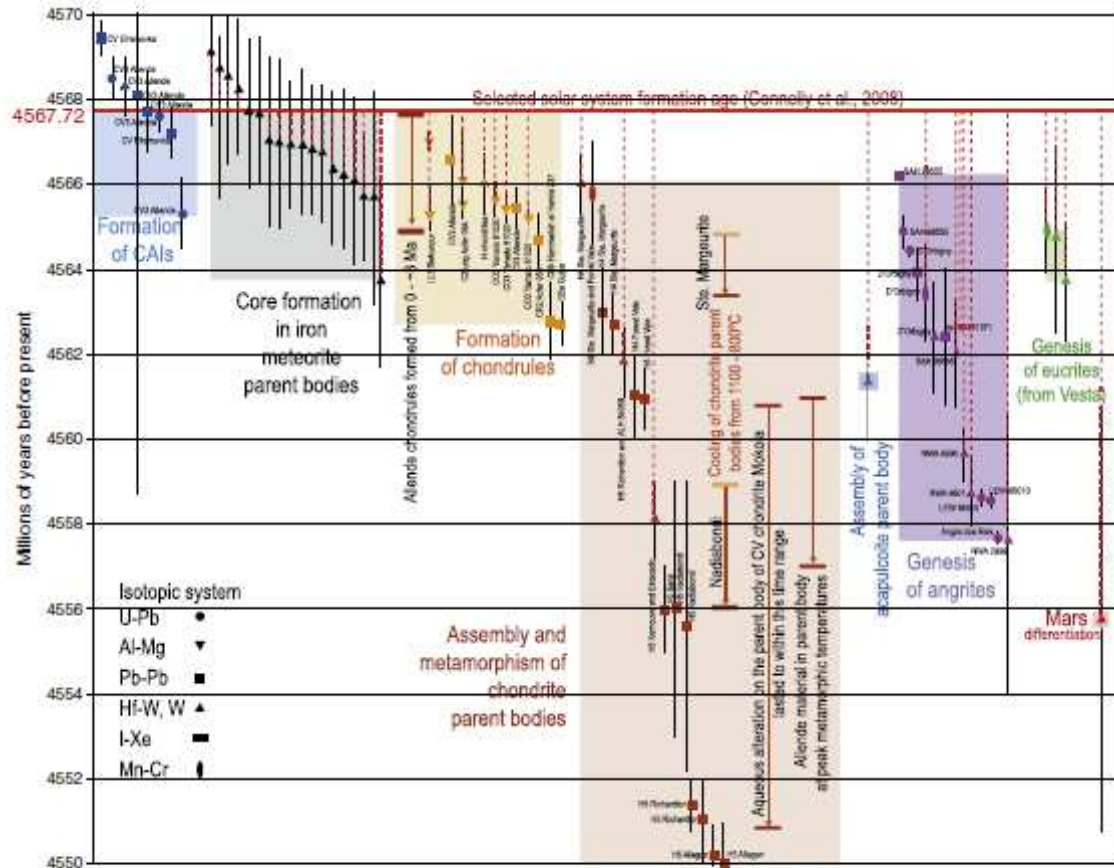


Figure I-14 : Compilation de datations de météorites illustrant la chronologie de formation du système solaire. L'échelle de temps est en ordonnée. En abscisse se trouve les différentes catégories de météorites (blocs de couleurs) placées des plus anciennes (à droite) au plus récente (à gauche). Les âges se lisent verticalement. (Elkins-Tanton *et al.*, 2011)

Après la formation des noyaux des corps parents des météorites de fer et le début de la différenciation, un océan magmatique se crée. Cet océan magmatique résulte de la fusion de la surface des corps parents. Puis les chondres se forment suivi par l'accrétion des chondrites longtemps considérées comme les objets les plus anciens du système solaire. Les chondrites proviennent de planétésimaux n'ayant pas été différenciés depuis la formation du système solaire et ont donc pu conserver des caractères primitifs. Mais dans les corps parents chauffés, l'apparition de circulation fluide provoque de l'hydrothermalisme. Dans les corps parents encore plus chauds, le métamorphisme apparaît. L'hydrothermalisme et un métamorphisme prolongé ont modifié et altéré les corps parents et ont pu détruire des signatures pré-accrétionnelles.

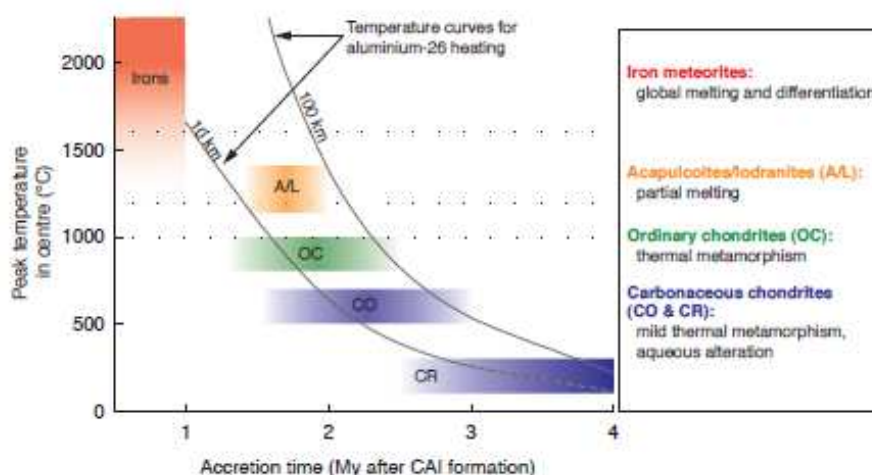


Figure I-15: Evolution du pic de températures calculé en fonction de l'âge d'accrétion atteint dans le corps parent des météorites (d'après Kleine *et al.*, 2011)

La figure I-15 montre que le pic de température atteint dans le corps parent des météorites est d'autant plus élevé que l'accrétion est précoce. Cette figure montre aussi que les âges des météorites sont en accord avec une différenciation précoce due principalement à ^{26}Al . Les lignes pleines montrent les températures atteintes au centre de planétésimaux de 10 à 100 km de rayon et dues au chauffage par la désintégration de ^{26}Al , en supposant une distribution homogène de ^{26}Al dans tout le système solaire, avec une abondance initiale égale à celle des CAIs.

La différenciation efface les caractéristiques primitives. Mais les météorites non différenciées sont plus jeunes. Il y a donc besoin de comprendre la transition pour remonter le plus loin possible aux matériaux primordiaux et à leur évolution lors des premiers stades de la différenciation.

Pour comprendre les premiers stades de la différenciation planétaire et pour déterminer la nature des précurseurs de la matière planétaire différenciée, les achondrites primitives sont les objets idéaux. Je vais donc m'intéresser aux achondrites primitives.

4. LES ACHONDRITES PRIMITIVES

4.1. Généralités

Les achondrites primitives (*cf.* classification des météorites, figure I-10) sont des météorites issues de planétésimaux en voie de différenciation. Elles présentent à la fois des caractéristiques de chondrites et d'achondrites (figure I-16), ce qui suggère qu'elles ont enregistré l'évolution progressive d'un corps chondritique par métamorphisme et fusion partielle (McCoy *et al.*, 2006), mais aussi qu'elles ont pu subir des processus de choc (Rubin, 2007). Elles ont des abondances d'éléments lithophiles, sidérophiles, chalcophiles, et atmophiles qui sont au plus modérément fractionnées par rapport aux matériaux nébulaires (Mittlefehldt *et al.*, 2007). Le terme achondrites primitives a été proposé par Prinz *et al.* (1983) pour distinguer ces groupes de météorites qui ont des compositions chimiques globalement chondritiques, mais qui ont été au moins partiellement différenciées. Trois familles sont incluses dans les achondrites primitives : les acapulcoïtes, les lodranites et les winonaites. Dans les météorites de fer IAB et les IIICD, les inclusions de silicates pourraient avoir comme origine commune le même corps parent que les winonaites et, dans les météorites de fer IIE, certaines inclusions de silicate ressemblent aux achondrites primitives. Les brachinites étaient classées dans les achondrites primitives, mais, en 2003, Mittlefehldt *et al.* ont montré que les brachinites étaient des roches ignées. Elles sont donc maintenant considérées comme faisant partie des achondrites différenciées.

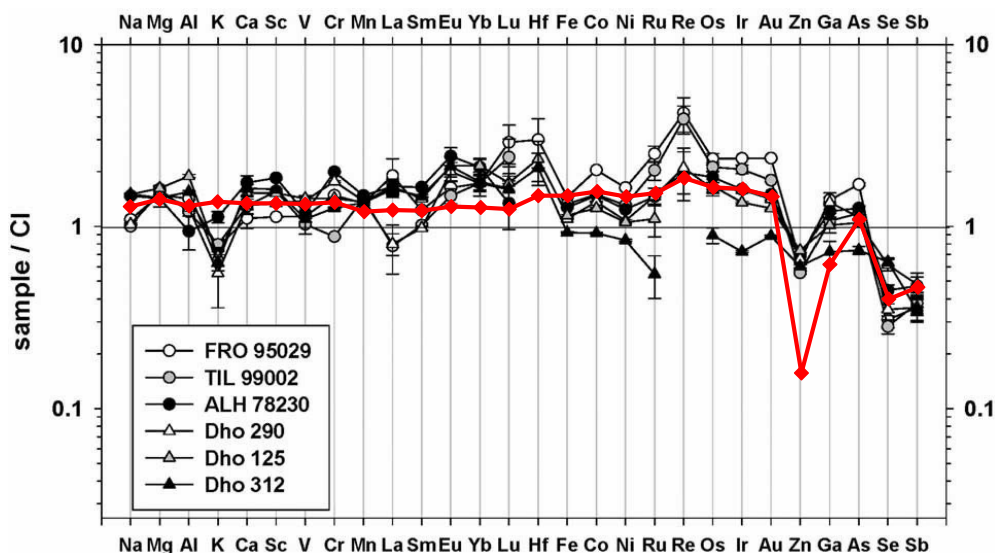


Figure I-16 : Comportement de la distribution des éléments dans des Acapulcoïtes typiques relative à l'abondance dans des chondrites CI (d'après Patzer *et al.*, 2004) et comparée à la composition moyenne des chondrites H (courbe rouge) (Wasson et Kallemeyn, 1988).

Les acapulcoïtes et les lodranites sont le principal groupe d'achondrites primitives. Il sera

détaillé dans la partie suivante, car les météorites qui font l'objet de ma thèse appartiennent à ce groupe.

Les winonaites et les inclusions de silicates dans les météorites de fer IAB et III CD composent l'autre groupe majeur d'achondrites primitives. Les informations pétrologiques et chimiques de ce groupe ont été résumées par Benedix *et al.* (1998, 2000), Bild (1977), Bunch *et al.* (1970), Davis *et al.* (1977), Fukuoka and Schmitt (1978), Kallemeyn and Wasson (1985), Kimura *et al.* (1992), Prinz *et al.* (1980), and Takeda *et al.* (2000). Les teneurs modales en plagioclase sont similaires à celles des chondrites ordinaires, et plusieurs winonaites contiennent des reliques de chondres. Les textures sont typiquement métamorphiques, et montrent des effets de recristallisation. Les winonaites sont des roches à grain fin à moyen, essentiellement équigranulaires. Leurs compositions minérales sont intermédiaires entre celles des chondrites à enstatite et des chondrites H, et les veines de FeNi-FeS qui constituent des témoignages des premières fusions partielles du matériau précurseur chondritique sont communes (Benedix *et al.*, 1998).

4.2. Les acapulcoïtes – lodranites

4.2.1. Description minéralogique des acapulcoïtes et des lodranites

Les acapulcoïtes et les lodranites sont des roches équigranulaires à grain fin et moyen composées d'orthopyroxène ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$), d'olivine ($(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$), de diopside enrichi en chrome ($\text{Cr-CaMgSi}_2\text{O}_6$), de plagioclase sodique ($\text{Na}(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_8$), de métal (alliages FeNi), de schreibersite ($(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$), de troilite (FeS), de whitlockite ($\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$), de chlorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) et de chromite ($\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$). Elles contiennent notamment près de 0,6 % en poids de carbones décrits comme étant du graphite (Rubin, 2007). Bien que cet assemblage de minéraux soit plutôt similaire à celui des chondrites ordinaires, et que des reliques de chondres aient même été reportées dans plusieurs acapulcoïtes (Schultz *et al.*, 1982 ; Yanai *et al.*, 1991 ; McCoy *et al.*, 1996 ; Rubin, 2007), leur composition minérale, leur abondance en certains minéraux et la taille de leurs grains diffèrent des chondrites ordinaires. Dans les silicates, on peut déceler de petites « billes » de métal et de troilite, d'une taille d'un à cinq microns. Les reliques de chondres observées sont de type porphyrique, à olivine barrée, à pyroxène radial et granulaires olivine-pyroxène (Rubin, 2007). L'abondance modale du métal dans les acapulcoïtes (17 ± 10 % en poids) indique que leur précurseur chondritique était probablement riche en métal, comme c'est le cas du groupe des chondrites carbonées CR (Clayton et Mayeda, 1996, 1999).

Il n'y a pas de distinction précise entre les acapulcoïtes et les lodranites. Typiquement, les

acapulcoïtes ont un grain plus fin (150 – 230 μm), avec des abondances quasi chondritiques d'olivine, de pyroxène, de plagioclase, de métal et de troilite, tandis que les lodranites ont un grain plus grossier (540 – 700 μm) et sont appauvries en troilite et en plagioclase (Nagahara, 1992 ; McCoy *et al.*, 1996 ; Mittlefehldt *et al.*, 1998). Certaines météorites, comme LEW 86220, ont à la fois des caractéristiques d'acapulcoïtes et de lodranites, avec des zones à grain fin ($150 \pm 70 \mu\text{m}$) de type acapulcoïte et des zones à grain grossier (1 – 3 mm) de type lodranite (Nakamura *et al.*, 2004). D'autres, comme GRA 95209 et EET 84302, sont intermédiaires entre les acapulcoïtes et les lodranites, avec des tailles de grains comprises entre 200 et 400 μm .

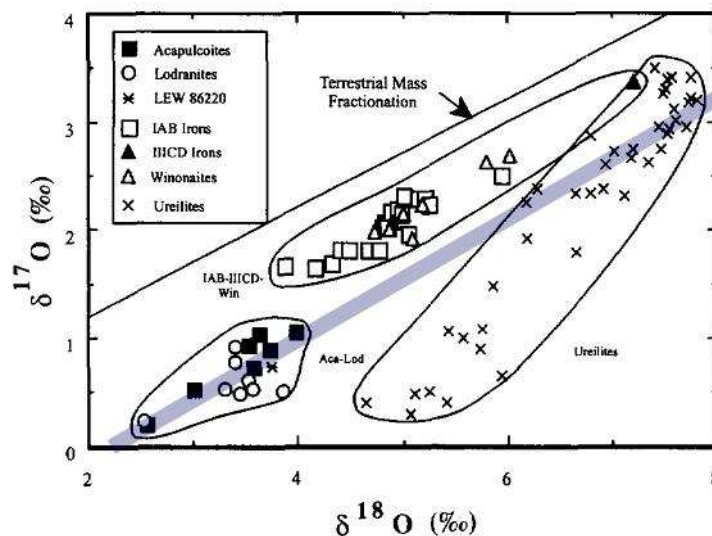


Figure I-17 : Composition isotopique de l'oxygène des Achondrites primitives comparée à celles du clan des chondrites CR (CR/CH/CB) (en bleu). (D'après McCoy *et al.*, 1997 ; Clayton, 1993)

La composition isotopique de l'oxygène nous renseigne sur l'origine des premiers solides du système solaire et sur leur mode de formation. Elle permet de classer les familles de météorites à l'aide de l'utilisation combinée des rapports $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{17}\text{O}$) et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$).

La composition isotopique de l'oxygène montre que les acapulcoïtes – lodranites appartiennent à un groupe distinct (Figure I-17). La composition isotopique moyenne de ce groupe tombe dans la gamme des chondrites CR et CH (Clayton, 1993-2003). D'après Clayton (1993), la gamme observée de $\Delta^{17}\text{O}$ (qui permet de quantifier notamment les affinités entre familles) montre un écart par rapport à une droite de fractionnement de masse classique. Cet écart est cependant environ trois fois plus grand que l'incertitude analytique, ce qui implique une origine dans un corps parent hétérogène ou dans plusieurs corps parent différents.

Le Tableau I-2 reprends les arguments en faveur des précurseurs potentiels des A-L qui seraient soit une chondrite ordinaire de type H soit une chondrite carbonée de type CH/CR.

Tableau I-2 : Comparaison des arguments en faveur des précurseurs potentiels des A-L

Chondrite ordinaire de type H	Chondrites carbonées CH/CR
Abondance de gaz rares similaires aux OC non équilibrées (Schultz <i>et al.</i> , 1980)	Abondance modale du métal (Rubin <i>et al.</i> , 2007)
Minéralogie et composition en roche totale similaire aux chondrites ordinaires (McCoy <i>et al.</i> , 1996 ; Mittlefehldt <i>et al.</i> , 1996, 1998)	Composition isotopique en oxygène (Clayton, 1996, 1999)
Lodranites sont hybrides entre chondrites ordinaires de type H pour les silicates et chondrites E pour les phases métalliques (Fukuoka <i>et al.</i> , 1978)	

4.2.2. Modèle de formation des A-L

La pétrogenèse des acapulcoïtes inclue l'agglomération d'un précurseur chondritique (proche des chondrites CR d'après Rubin *et al.*, 2003), le chauffage de ce matériau, sa réduction à des températures élevées, un refroidissement rapide, un recuit modéré et un choc post recuit. Les effets de choc ont conduit à des veines de métal et de troilite, de la kamacite polycristalline, des assemblages métal-troilite solidifiés rapidement, du cuivre métallique, et des grains de troilite irrégulièrement formés et inclus dans du métal (Rubin *et al.*, 2003). Les lodranites, quant à elles, se sont probablement formées dans le même corps parent que les acapulcoïtes (McCoy *et al.*, 1997a,b ; Mittlefehldt *et al.*, 1996). De plus, les âges d'exposition aux rayons cosmiques, qui sont compris entre ~5,5 Ma et 7 Ma pour toutes les acapulcoïtes et certaines lodranites, indiquent un possible échantillonnage d'un même corps parent commun des A-L, consécutivement à un impact majeur (McCoy *et al.*, 1996, 1997a,b). La principale différence dans l'histoire pétrogénétique de ces deux groupes est que les lodranites montrent des degrés de recristallisation plus importants, accompagnés par la perte de plagioclase et la présence de métal fondu riche en soufre.

Les acapulcoïtes – lodranites ont subi différents degrés de fusion partielle (Palme *et al.*, 1981 ; Zipfel *et al.*, 1995 ; McCoy *et al.*, 1996, 1997a,b ; Mittlefehldt *et al.*, 1996 ; Patzer *et al.*, 2004). Les lodranites sont considérées comme des résidus de fusion, principalement à cause des appauvrissements observés en éléments lithophiles fortement incompatibles (Floss, 2000). A partir des données minéralogiques, McCoy *et al.* (1997a) ont estimé que le degré de fusion partielle des silicates dans certaines lodranites a atteint plus de 15%. Les acapulcoïtes présentent un plus faible

degré de fusion partielle (présence de liquide à l'eutectique FeNi-FeS, mais absence de fusion partielle des silicates) et ont pu être chauffées à 950 – 1050°C. Les liquides de FeNi-FeS sont concentrés dans des veines micrométriques à centimétriques, mais les distances de migration sont courtes. En revanche, les lodranites présentent un fort degré de fusion partielle y compris celle des silicates et ont été probablement chauffées à 1100 – 1250°C, pour permettre une migration efficace des liquides (FeNi-FeS et silicatés) et l'appauvrissement des résidus en plagioclase et en troilite. (McCoy *et al.*, 1997b)

Dobrica *et al.* (2008) ont proposé un modèle en structure d'oignons, similaire à celui habituellement proposé pour les chondrites ordinaires (au cœur les H6 et en bordure les H3 moins métamorphisées) (Figure I-18). La position des échantillons a été choisie en fonction des textures, de la taille des cristaux, de la présence de chondres et des différents degrés de fusion estimés.

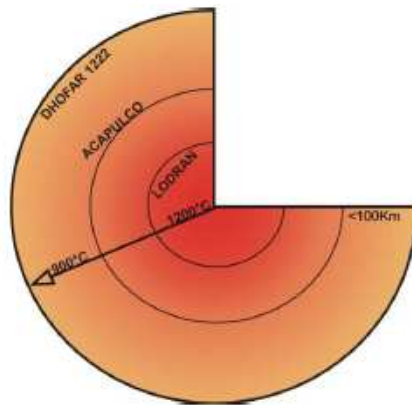


Figure 18 : Modèle du corps parent des A-L en structure d'oignons. (Dobrica *et al.*, 2008)

D'après le modèle, les échantillons provenant de la périphérie du planétoïde ont subi un refroidissement rapide après avoir atteint leurs maxima thermiques. Ceci peut donc expliquer pourquoi les pyroxènes d'Acapulco ont enregistré des températures plus élevées que celles observées dans Lodran. Si le refroidissement est plus lent au cœur, un mûrissement d'Ostwald plus marqué des grains peut donc également être attendu. C'est aussi ce qui est observé entre les grains des lodranites (540-700 μm , McCoy *et al.*, 1996) et ceux des acapulcoïtes (150-230 μm , McCoy *et al.*, 1996).

L'évolution thermique du corps parent des A-L est un phénomène précoce dans l'histoire du système solaire. En confrontant les enregistrements des systèmes Hf-W et U-Pb avec les vitesses de refroidissement déduites des études minéralogiques, Göpel *et al.* (2010) ont proposé que le corps parent des A-L ait été fragmenté durant son refroidissement. Le système U-Pb permet de définir précisément la date de cette fragmentation à 4556 ± 1 Ma, soit ~ 10 Ma après les CAIs.

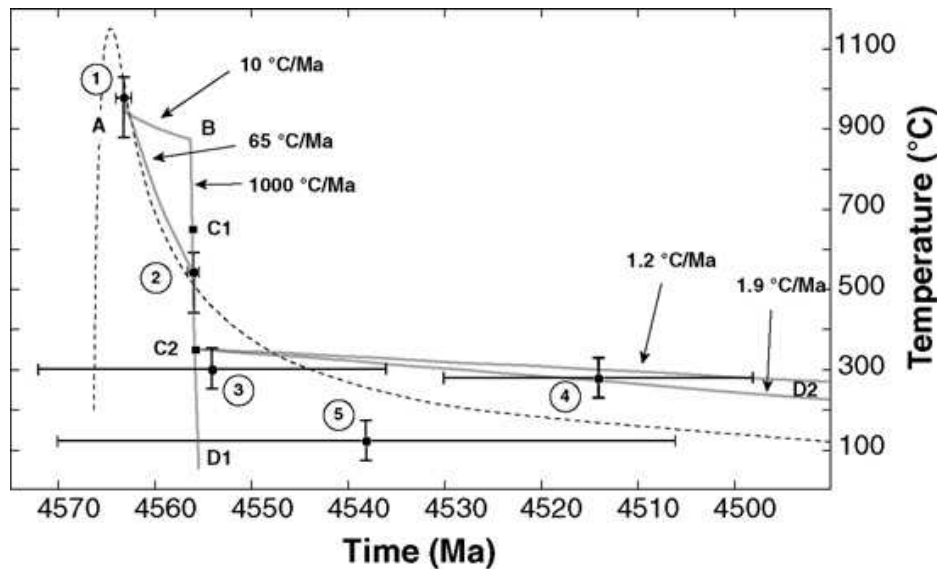


Figure I-19 : Refroidissement du corps-parent d'Acapulco (Göpel *et al.*, 2010). Les points 1 à 5 représentent (1) les fermetures thermiques des systèmes Hf/W (Touboul *et al.*, 2009), (2) U/Pb (Göpel *et al.*, 2010), (3) K/Ar (Renne *et al.*, 2000), (4) K/Ar (Pellas *et al.*, 1997), (5) U-Th/He (Min *et al.*, 2003).

La Figure I-19, tirée de Göpel *et al.*, 2010, permet de retracer l'histoire thermique du corps parent des acapulcoïtes - lodranites. La courbe en pointillés correspond à une évolution thermique de la météorite Acapulco dans un corps parent préservé, et a été proposée par Touboul *et al.* (2009) sur la base d'enregistrements radiométriques (âges Hf-W, Ar-Ar, Pb-Pb et U-Th-He). La courbe en trait plein montre qu'entre 650 et 350°C, le refroidissement est rapide avec une vitesse de 1000°C/Ma, qui a été déduit des études minéralogiques. Le refroidissement d'Acapulco entre ~1000 et 350°C comprend deux régimes selon la taille initiale du corps parent et l'emplacement d'Acapulco dans ce corps-parent. Dans le domaine de température inférieure à 350°C, soit le refroidissement continue rapidement, soit le refroidissement est ralenti à une vitesse inférieure à 2°C/Ma.

Les achondrites primitives sont des objets intermédiaires entre les chondrites et les météorites différenciées et sont probablement issues de planétésimaux accrétés avant les chondrites. Partiellement différenciées, elles ont pu préserver partiellement la signature d'une matière du disque plus ancienne. Puisqu'elles contiennent des reliques de chondres, elles représentent potentiellement un lien entre des chondrites anciennes à l'origine des planétésimaux différenciées et des chondrites connues, plus jeunes. *L'étude des A-L pourrait donc éventuellement permettre d'accéder à une matière plus ancienne que celle des chondrites et de montrer dans quelle mesure elle a pu être modifiée lors des premières étapes de la différenciation planétaire.*

4.2.3. La matière carbonée

La matière carbonée représente moins de un pourcent ($\sim 0,6 \%$) de la masse des acapulcoïtes-lodranites ; c'est donc une phase mineure notable. Palme *et al.* (1981) et Schultz *et al.* (1982) sont les premiers à décrire, dans les météorites Acapulco et ALH 77081, des cristaux de graphite rayonnants (« radiating graphite crystals ») dans des grains de métal (FeNi). Par la suite, divers auteurs (Zipfel *et al.*, 1995 ; El Goresy *et al.*, 1995, 2005 ; McCoy *et al.*, 1997a, 1997b, 2003) ont repris le terme « graphite » pour qualifier les phases carbonées des acapulcoïtes-lodranites, mais sans que la structure du graphite *stricto sensu* soit attestée par des méthodes de caractérisation adéquates (diffraction des rayons X, Microscopie Electronique en Transmission ou Raman). Il faut attendre El Goresy *et al.* (1995) pour avoir les premières études morphologiques et isotopiques détaillées des carbones d'Acapulco, puis McCoy *et al.* (2006) pour la lodranite GRA 95209. La matière carbonée est quasi systématiquement associée au métal, soit sous forme de grains inclus ou au contact du métal, soit en remplissage de veines. Sept morphologies différentes de « graphite », dans Acapulco, ont été proposées. Six sont incluses dans la kamacite (alliage FeNi où le Ni représente 5-10%) et la dernière est liée au silicate (El Goresy *et al.*, 2005).

Ces carbones présentent une diversité de composition isotopique en carbone et en azote. El Goresy *et al.* (2005) attribuent ces variations isotopiques à trois sources préaccrétionnelles différentes avec des signatures isotopiques en carbone et en azote distinctes. Ils distinguent un premier réservoir avec du carbone lourd, représenté par le graphite dans les silicates ($\delta^{13}\text{C} = 14,3 \pm 2,4 \text{ ‰}$ et $\delta^{15}\text{N} = -103,4 \pm 10,9 \text{ ‰}$), un second réservoir constitué de carbone et d'azote légers isotopiquement, caractéristique généralement trouvée dans les métaux et un troisième réservoir caractérisé par une composition isotopique du carbone et de l'azote proche de celle supposée pour les silicates ($\delta^{13}\text{C} = -5 \text{ ‰}$ et $\delta^{15}\text{N} = -50 \text{ ‰}$).

Plus récemment, McCoy *et al.* (2006) ont étudié le graphite dans GRA95209. Ils suggèrent que les carbones issus de la nébuleuse solaire et incorporés lors de l'accrétion dans un astéroïde ou une planète différenciée puissent être de préférence concentrés dans les premiers liquides métalliques et sulfurés à l'origine du noyau. Ils pourraient cependant avoir préservé leurs compositions isotopiques en l'absence d'un réchauffement fort et prolongé. Les températures atteintes dans le corps parent des A-L auraient alors été trop basses pour permettre une fusion totale et aboutir à une homogénéisation (rééquilibration) isotopique complète.

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, les travaux menés sur les carbones naturels ou industriels depuis plus d'une centaine d'années montrent que l'extrême variété de formes

(polymorphie) des carbones (graphite, diamant, carbones désordonnés nanoparticulaires ou massifs) résultent de différentes conditions de formation (température, pression, nature physico-chimique du précurseur, présence de catalyseurs...) (Oberlin, 1991 ; Bernier et Lefrant, 1997 ; Delhaes, 2009). L'organisation multi-échelles des carbones (structure, nanostructure, texture, ...) est un révélateur extrêmement sensible des conditions de formation. Cependant, celle-ci ne peut être décrite, voire quantifiée, qu'avec des outils permettant une description cristallographique (Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique par Transmission (MET) et, de plus en plus, la Microspectrométrie Raman (MR)). Il est à noter que ni la microscopie optique, ni la Microscopie Electronique à Balayage ne permettent une identification sans équivoque de la présence de graphite *stricto sensu*.

Dans toutes les études précitées sur les A-L, aucune description structurale pertinente de ces carbones n'a été faite. Ainsi, peut-on se demander si ces carbones sont-ils bien des « graphites » au sens cristallographique du terme ou bien si ce sont plus des phases carbonées plus ou moins organisées. De plus, le « graphite » décrit dans les travaux antérieurs présente diverses morphologies. Correspondent-elles à différentes structures et/ou nanostructures, et donc à différents modes de formation ? Si ce carbone est réellement du graphite *stricto sensu*, comment a-t-il pu se former ? En effet, au vu des températures subies par le corps parents des A-L (900 – 1250°C), la température est trop basse pour former du graphite suivant les procédés classique de graphitisation qu'ils soient industriels (3000°C sont requis pour graphitiser entièrement une matière organique graphitisable telle qu'un coke de pétrole), ou naturels (des pressions de plusieurs GPa sont nécessaires pour transformer du charbon en graphite sous l'effet du métamorphisme terrestre, Beyssac et al, 2002). Cependant, l'effet du fer comme catalyseur de graphitisation est bien connu, notamment lors de la réaction du fer fondu avec le coke réducteur dans un haut-fourneau. De tels catalyseurs de graphitisation sont omniprésents dans les acapulcoïtes-lodranites et pourraient ainsi expliquer la présence de graphite.

Si la présence de graphite était avérée, si ses modes de formations étaient confortés par la réalisation d'analogues expérimentaux pertinents, reste la question du ou des modes de graphitisation complète ou partielle de la matière organique accrétée sur les variations de sa composition isotopique. Dans un tel contexte, l'étude isotopique peut-elle permettre de remonter à la nature du précurseur de ce carbone et aux conditions régnant lors de la différenciation dans la nébuleuse protosolaire lors de la formation de ce carbone ? Ou bien la composition isotopique a-t-elle été profondément modifiée lors des premières étapes de différenciation ? Pourrait-il subsister des reliquats du précurseur et si oui sous quelle(s) forme(s) (carbone peu ou non graphitisé). La

graphitisation -catalytique ou non- aura-t-elle préservée des signatures préaccrétionnelles ? Comment pourrait-on distinguer -cristallographiquement et isotopiquement- les carbones ayant subi la différenciation de ceux qui auraient pu être mis en place tardivement ? L'étude approfondie des carbones de ces A-L devraient donc nous permettre de disposer d'arguments nouveaux et originaux sur les conditions régnant sur le corps parent lors du métamorphisme thermique et au début de la différenciation, et sur la nature de la matière carbonée incorporée dans les planétésimaux.

Pour pouvoir discuter les données bibliographiques et nos propres résultats sur les carbones des A-L, il est nécessaire de faire le point sur les connaissances actuelles sur les différentes formes de carbone, et tout particulièrement sur les relations entre leurs organisations multi-échelles et leurs modes de formation. Ceci fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 2

D'où viennent les carbones des météorites ?

Chapitre 2 D'où viennent les carbones des météorites ?

Dans le Système Solaire, le carbone ($\log [C] = 8,55 \text{ dex}^1$) est un des éléments les plus abondants derrière l'hydrogène (12 dex), l'hélium (11 dex) et l'oxygène (8,87 dex) (Lodders et Fegley, 1998). L'atome de carbone provient de la nucléosynthèse des éléments légers au cœur des étoiles. Il a été formé par fusion de noyaux d'hélium dans les étoiles massives. Lors des étapes d'accrétion et de différenciation planétaire, les carbones (et plus généralement les matières carbonées ou organiques) ont subi des modifications chimiques, isotopiques et structurales.

Il existe une très grande variété de carbones naturels et anthropiques correspondant à des organisations et à des compositions chimiques très variées. Ces trente dernières années, la « famille » des carbones s'est beaucoup agrandie avec la découverte de nouvelles phases, moléculaires comme les fullerènes, 'macromoléculaires' comme les nanotubes, les « nanocarbones nanostructurés », et les graphènes (Kroto *et al.*, 1985 ; Lavallard, 1989 ; Kratschmer *et al.*, 1990 ; Curl et Smalley, 1991 ; Kroto, 1992 ; Fischer et Bernier, 1993 ; Monthioux, 1997, Delhaes, 2009).

Dans les météorites, le carbone se trouve sous différentes formes : matière organique (soluble ou insoluble), graphite, nanodiamants, oignons de carbone, suies, carbone amorphe, carbures de silicium (Berzelius, 1834 ; Smith et Buseck, 1981 ; Lumpkin *et al.*, 1986 ; Brearley *et al.* 1990 ; Anders et Zinner, 1993 ; Daulton *et al.*, 1996 ; Harris *et al.*, 2000 ; Derenne *et al.*, 2005 ; Rouzaud *et al.*, 2005 ; Rémusat *et al.*, 2008 ; Le Guillou *et al.*, 2012). Mais dans les acapulcoïtes – lodranites, seule la forme graphite a été décrite. Cependant, le terme « graphite » est quasi systématiquement employé pour désigner un carbone solide, pur, « massif », ce qui est très éloigné de la définition "exacte" (cristallographique) où le terme « graphite » désigne la forme stable du carbone à basse pression et cristallisant dans le système hexagonal. Dans la suite du manuscrit, nous reprendrons - sauf exception dûment signalée- la nomenclature adoptée par les sciences des carbones (Fitzer *et al.*, 1995) et que nous avons reproduite dans le glossaire. Nous distinguerons donc les formes cristallines (graphite, diamant), les carbones amorphes et les carbones désordonnés - et généralement nanostructurés (voir glossaire) - que sont les charbons, les carbonisats et les cokes, les suies, Du fait des relations ayant été établies (Oberlin *et al.*, 1980, 1984, 1991 ; Villey *et al.*, 1979 ; Monthioux, 1982, 1997 ; Delhaes, 2002) entre l'organisation des carbones et leurs modes de formation, il est possible de proposer des hypothèses crédibles sur les origines des carbones des météorites en se basant sur l'étude de leurs organisations (Le Guillou *et al.*, 2010, 2011, 2012 ; Piani

¹ Nombre sans dimension normalisé à l'abondance de H où $\log[H] = 12$ par définition.

et al., 2012 ; Remusat *et al.*, 2012). C'est ce que nous allons entreprendre dans cette thèse pour les "graphites" des acapulcoïtes-lodranites. Pour cela, notre démarche reposera sur une comparaison systématique de ces carbones extraterrestres, avec des analogues expérimentaux, élaborés dans des conditions simples (ne mettant en jeu que peu de variables, si possible une seule) correspondant aux modes de formation ayant pu régner sur le corps parent à l'origine des A-L. Ainsi nous avons pyrolysé des semi-cokes de saccharose, chimiquement et structuralement semblables à des Matières Organiques Insolubles (MOI) de chondrites non métamorphisées. Nous avons choisi des conditions plausibles pour reproduire le métamorphisme subi par les A-L : températures inférieures à 1500°C, pression atmosphérique (la pression lithostatique dans un corps chondritique de moins de 100 km de rayon restant inférieure à 3×10^7 Pa soit 300 bar) et en présence systématique de fer.

Ce chapitre vise à donner les informations nécessaires à l'étude des carbones formés dans des conditions comparables à celles des A-L et plus spécifiquement sur leurs organisations observables par microscopie électronique en transmission (MET) et par microspectrométrie Raman ainsi que sur leur composition isotopique. Ce sont en effet des outils qui se sont révélés particulièrement pertinents, et que j'ai donc choisi d'utiliser pour caractériser les carbones des A-L.

1. GENERALITES

Le carbone est le sixième élément chimique de la classification de Mendeleïev, il est non métallique et de masse molaire $M = 12,01 \text{ g.mol}^{-1}$. Le ^{12}C et le ^{13}C sont les deux isotopes stables du carbone. Le carbone naturel représente seulement 0,032 % de la croûte terrestre. Sur Terre, il forme des composés soit d'origine naturelle (charbons, kérogènes, graphite, diamant, ...), soit d'origine artificielle (cokes, noirs de carbone, charbons actifs, ...). L'Homme est capable de synthétiser diverses structures cristallines (graphite, diamant), amorphes (carbones amorphes purs ou hydrogénés), ou encore d'élaborer à la carte des matériaux plus ou moins ordonnés (fibres, composites, ...) selon les applications recherchées. Selon les conditions de formation, différentes organisations peuvent être obtenues et, réciproquement, l'étude des différentes organisations permettent de remonter aux conditions de formation. C'est la démarche que nous avons suivie pour cette thèse.

La diversité morphologique et structurale que nous venons d'évoquer est due à la nature allotropique du carbone. Celle-ci résulte de la capacité d'un atome de carbone à se lier à d'autres atomes en adoptant différentes configurations de liaison correspondant à des hybridations

différentes (sp^1 , sp^2 ou sp^3) des orbitales atomiques. Nous allons donc faire ci-après quelques rappels nécessaires à une meilleure compréhension de la grande variété allotropique des carbones.

1.1. Les liaisons chimiques des carbones

L'atome de carbone est un élément de la deuxième période de la classification atomique. Il possède un cortège électronique de six électrons : 1 s^2 , 2 s^2 et 2 p^2 localisés sur les orbitales atomique s et p. La mise en commun de ces électrons lui permet de constituer plusieurs types de liaisons chimiques covalentes (Kittel, 1970), dites simples ou multiples, grâce au phénomène d'hybridation. Le recouvrement dans une liaison σ (recouvrement des orbitales atomiques selon l'axe internucléaire) est meilleur que celui apparaissant dans une liaison π (recouvrement des orbitales atomiques perpendiculairement à l'axe internucléaire). Ceci est dû au caractère directionnel de l'orbitale p. L'énergie d'une liaison π est donc plus faible que celle d'une liaison σ . Toutes les liaisons simples carbone – carbone sont des liaisons σ alors que les liaisons doubles et triples ont des liaisons σ et des composantes π (Tableau II-1).

Tableau II-1 : Différents types de liaisons rencontrées dans les composés carbonés (D'après <http://biomimetic.crihan.fr/coursorga/coursorga.htm>)

Liaison simple sp^3			
Liaison double sp^2			
Liaison triple sp			

1.1.3. Hybridations sp^3

Dans les composés formés de liaisons simples, le carbone adopte l'hybridation sp^3 . Chaque atome de carbone est lié par des liaisons simples σ , de forte intensité à quatre constituants qui occupent les sommets d'un tétraèdre régulier (Tableau II-1). Pour avoir une telle géométrie, l'orbitale 2s du carbone est hybridée avec les trois orbitales 2p de manière à former quatre orbitales hybrides sp^3 contenant chacune un électron (Tableau II-1). Cette symétrie s'explique par le fait que l'arrangement spatial de quatre liaisons C – H qui provoque le moins de répulsion est de type tétraédrique.

1.1.4. Hybridations sp^2

Dans les composés aromatiques, le carbone adopte l'hybridation sp^2 . Chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes voisins dans une configuration triangulaire (Tableau II-1). Cette géométrie s'obtient en combinant une orbitale 2s avec deux orbitales 2p pour créer trois nouvelles orbitales hybrides sp^2 (Tableau II-1), de manière à former un arrangement trigonal équilatéral où la répulsion électronique est minimale. La troisième orbitale 2p est inchangée, de sorte que le nombre total d'orbitales reste de quatre, et elle est perpendiculaire au plan contenant les trois orbitales hybrides sp^2 . L'hybridation sp^2 conduit donc à trois liaisons σ covalentes, fortes, coplanaires, et à une liaison π perpendiculaire à ce plan, plus faible.

Une des propriétés importantes de l'hybridation sp^2 est d'être stabilisée énergétiquement par conjugaison, c'est-à-dire par la possibilité de délocaliser des liaisons π sur plusieurs atomes de carbone adjacents. Une conséquence fondamentale de cette propriété est que la structure basée sur des cycles de six atomes de carbone est fortement favorisée.

1.1.5. Hybridations sp

Dans les composés acétyléniques (ou alcynes, C_nH_{2n-2}) ou alléniques (C_nH_4), le carbone est hybridé sp . Dans ce cas, l'atome de carbone forme deux liaisons colinéaires : une liaison simple σ et une liaison triple (une liaison σ et deux liaisons π) pour les composés acétyléniques ou deux liaisons doubles pour les allènes ($CH_2 = C = CH_2$). Cette géométrie s'obtient en combinant une orbitale 2s avec une orbitale 2p, pour former deux orbitales hybrides sp (Tableau II-1). Les deux orbitales p restantes sont inchangées.

1.2. Les formes cristallines du carbone

1.2.1. Le diamant

Le diamant est la forme cristalline stable du carbone à haute pression, mais aussi une forme métastable du carbone dans les conditions de température et de pression habituelles à la surface de la Terre. Sa structure cristalline est le système cubique face centrée. Elle consiste en un arrangement de tétraèdres d'atomes de carbone hybridés sp^3 , dans lesquels les angles de liaisons sont de $109^\circ 28'$ et la distance entre les atomes les plus proches est de $1,54 \text{ \AA}$ (Figure II-1). Cet arrangement tétraédrique des atomes lui confère un réseau périodique de symétrie cubique dans lequel toutes les liaisons C – C sont des liaisons σ , ce qui donne au diamant sa structure compacte (densité = $3,515 \text{ g.cm}^{-3}$) et son exceptionnelle dureté.

Le diamant a un polymorphe hexagonal, la lonsdaléite. Elle se distingue du diamant par l'empilement des atomes de carbone qui est de type AB, au lieu d'ABC pour le diamant. Cette forme cristalline a été découverte en 1967 dans le cratère météoritique de « Canyon Diablo » en Arizona (Fron del et Marvin, 1967).

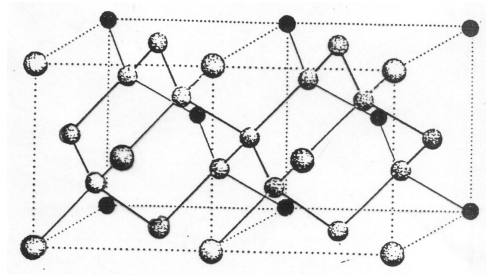


Figure II-1 : Structure cristallographique du diamant caractérisée par une maille élémentaire cubique face centrée.

1.2.2. Le graphite

Le graphite est la forme cristalline stable à basse pression et la plus stable thermodynamiquement. Sa structure cristalline résulte de l'empilement de plans parallèles d'atomes de carbone disposés suivant des hexagones réguliers (plans ou feuillets de graphène). Dans ces plans de graphène, le carbone adopte l'hybridation sp^2 et est lié à trois autres atomes par des liaisons σ , le quatrième électron étant dans une orbitale π délocalisée. La distance C – C des liaisons σ est de $1,42 \text{ \AA}$ (donc plus courte que dans le cas du diamant) et l'espacement interfeuillets est de $3,354 \text{ \AA}$. L'ordre triperiodique du graphite est dû à l'empilement A – B des feuillets (un atome du feuillet A est placé au centre d'un hexagone du feuillet B) (Figure II-2). Les liaisons dans le plan aromatique sont covalentes, c'est-à-dire correspondant à trois liaisons σ orientées à 120° l'une de l'autre et,

pour chaque atome, une liaison π perpendiculaire au plan. La liaison interfeuillets est de type Van Der Waals et possède donc une énergie beaucoup plus faible.

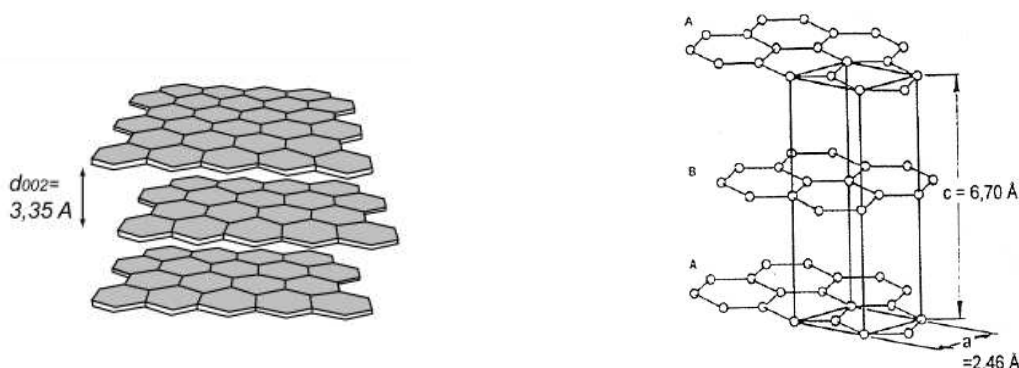


Figure II-2 : Structures lamellaires et cristallographiques (avec la maille élémentaire) de la phase hexagonale du graphite.

1.2.3. Les fullerènes

D'autres formes cristallines du carbone ont été découvertes il y a une trentaine d'années (Kroto *et al.*, 1985 ; Lavallard, 1989 ; Kratschmer *et al.*, 1990 ; Curl et Smalley, 1991 ; Kroto, 1992 ; Fischer et Bernier, 1993). En 1985, la forme de fullerène la plus courante, la molécule C_{60} , a été synthétisée au cours d'une expérience visant à produire des analogues de poussières carbonées interstellaires. Dans cette molécule, chaque atome de carbone est lié à trois voisins dans une configuration sp^2 légèrement distordue donnant aux atomes de carbone un caractère partiellement sp^3 (environ 10%). Les 60 atomes sont répartis en 20 hexagones et 12 pentagones, donnant ainsi la forme icosaédrique au C_{60} (Figure II-3). Les molécules de C_{60} peuvent s'organiser par interactions de Van Der Waals en cristaux bi- ou tridimensionnels formant ainsi un réseau cubique faces centrées. Les fullerènes sont synthétisés principalement à partir d'une vapeur de carbone dans un arc électrique (Kroto *et al.*, 1985).

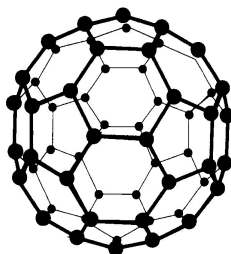


Figure II-3 : Structure du C_{60} .

1.3. Les carbones amorphes

Le carbone amorphe est un carbone complètement désordonné qui résulte d'une répartition totalement aléatoire des atomes de carbone. Un tel désordre est rendu possible en associant au hasard des carbones hybridés sp^3 et sp^2 (Figure II-4). Les proportions respectives de ces hybridations, ainsi que la présence ou non d'atomes d'hydrogène dépendent de la méthode de synthèse utilisée et conduisent à différentes structures atomiques (Robertson, 1986, 1996). Les carbones amorphes sont fabriqués sous forme de films ou de dépôts en utilisant de nombreuses méthodes comme la pulvérisation, l'évaporation par faisceaux d'électrons, les dépôts à l'aide d'arcs électriques, l'ablation laser ou le dépôt chimique en phase vapeur. (Delhaes, 2002)

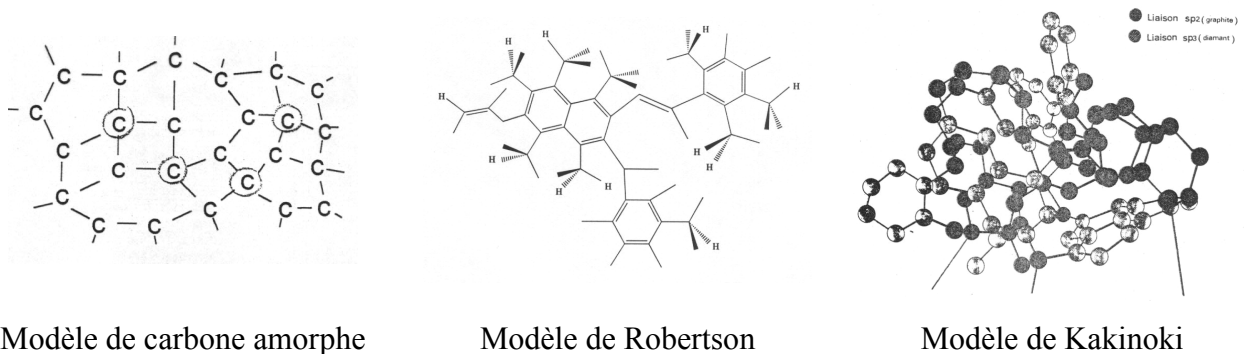


Figure II-4 : Modèle structural de carbone amorphe, et modèles de Robertson et Kakinoki (Robertson, 1986 ; Delhaes, 2009).

De "vrais" carbones amorphes correspondant à une répartition au hasard d'atomes de carbone peuvent être obtenus par condensation à température ambiante d'une vapeur de carbone; si le substrat est plan, on obtient alors des films de carbone amorphe. Cependant, les carbones ne sont le plus souvent que quasi-amorphes, des îlots sp^2 se formant au sein d'un « ciment » de carbones sp^3 (cf les modèles de Robertson et Kakinoki de la Figure II-4).

Les carbones amorphes peuvent être classés en deux catégories en fonction de leur teneur en hydrogène. Ainsi, le carbone amorphe exempt d'hydrogène est noté a – C tandis que le carbone amorphe hydrogéné, dont la teneur en hydrogène varie selon la méthode et les conditions de synthèse (entre 0 et 40 %), est noté a – C : H (Figure II-5). Lorsque la teneur en carbone sp^3 est importante, voire quand des nanodiamants se distinguent du carbone amorphe, on parle alors de Diamond Like Carbons (DLC).

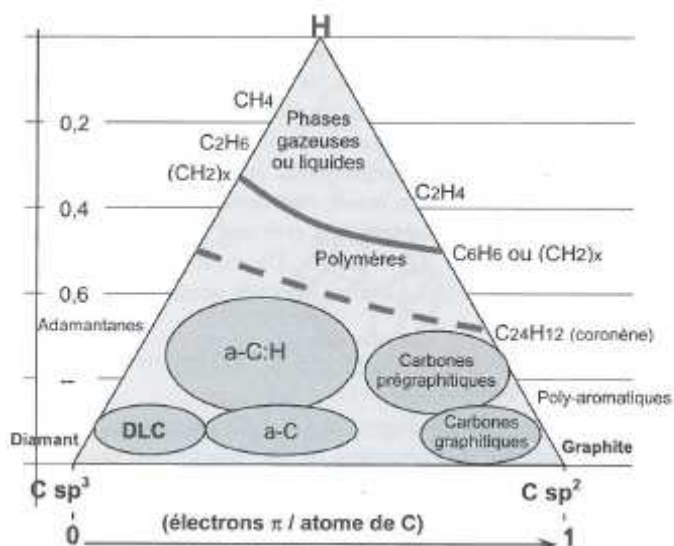


Figure II-5 : Diagramme ternaire de carbones non cristallins hydrogénés avec un pôle "hydrogène pur" et deux pôles carbones purs (100 % sp^2 et 100 % sp^3 respectivement) (D'après Delhaes, 2009).

Le diagramme ternaire " C_{sp^2} - C_{sp^3} -H" (Figure II-5) permet de définir les domaines de compositions chimiques des principales phases non cristallines du carbone à l'état massif comme l'a proposé Robertson (2002).

Les carbones qui seront étudiés tout au long de cette thèse correspondent aux carbones prégraphitiques et aux carbones graphitiques de ce diagramme. Ce sont des formes plus ou moins désordonnées de carbones, souvent riches en hétéroatomes (H et O principalement, mais aussi N et S, selon la nature des précurseurs) et où l'ordre n'est que local et bipériodique. Il est fréquent de les rassembler sous les termes de carbones désordonnés, ou turbostratiques, ou, pour reprendre une expression plus récente, de carbones nanostructurés.

1.4. Les carbones désordonnés (turbostratiques)

Entre les formes cristallines du carbone et les carbones amorphes, il existe une très importante catégorie de matériaux carbonés où l'ordre n'est que local, généralement à l'échelle nanométrique. Celui-ci résulte d'empilements, plus ou moins en parallèle, de quelques structures polyaromatiques plus ou moins planes. Au sein d'un empilement, les axes cristallographiques a et b des structures polyaromatiques étant tournées aléatoirement d'un feuillet au suivant, cet ordre a été qualifié de turbostratique. Il est alors impossible de définir une maille cristalline élémentaire et l'ordre n'est que bipériodique (dans le seul plan du feuillet). Contrairement aux fréquents abus de langage de la littérature, ces empilements ne peuvent pas être considérés comme des cristallites, ce

terme devant être réservés à de petits cristaux, donc à des solides dotés de l'ordre tripériodique. Ces empilements constituent les briques élémentaires des carbones désordonnés, d'où leur nom d'unités structurales de base, ou USB (Figure II-6). D'abord détectées par Diffraction des Rayons X (DRX) au début des années 50 (Franklin, 1950 ; Hirsch, 1954), elles ont été visualisées par MET dans les années 70 (Villey *et al.*, 1979 ; Oberlin *et al.*, 1984, 1989). Ces USB peuvent être reliées les unes aux autres par des hétéroatomes (H, O, N, S) ainsi que des défauts structuraux (carbones sp^3 , cycles pentagonaux ou heptagonaux, liaisons sp^2 plus ou moins déformées). Quelle que soit la composition chimique du précurseur, ces USB, obtenues à l'issue de la carbonisation de différents précurseurs organiques (molécules 'pures', charbons, bois, ...), sont de taille semblable (proche de 1 nm).

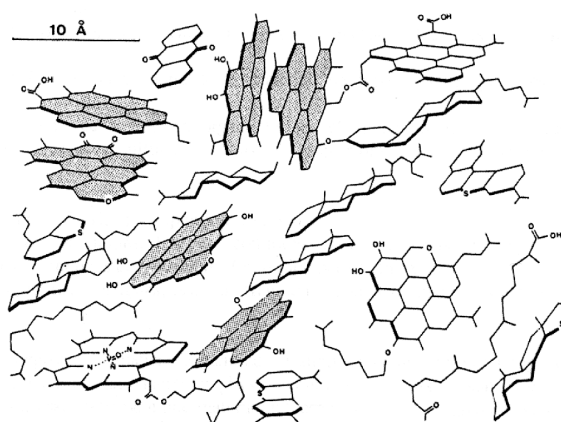


Figure II-6 : Représentation de la structure d'un kérogène de type II (roche-mère de pétrole de type marin); les Unités Structurales de Base (USB) y sont représentées en grisé (d'après Villey *et al.*, 1979). Une structure semblable est généralement adoptée pour les charbons cokéfiabiles (Rouzaud, 1990).

Des exemples d'agencement de ces USB (appelés microtexture (Oberlin, 1989) ou plus récemment "nanostructure") sont montrés dans la Figure II-7, ainsi que dans la figure II-6 ci-dessus. Les carbones turbostratiques rassemblent une extrêmement grande variété de matériaux carbonés synthétiques (carbonisats, suies, ... c'est-à-dire la plupart des carbones élaborés à 'basse' température ($< 2000^{\circ}\text{C}$)) ou naturels (charbons, kérogènes, ...). Nous verrons dans la suite de ce chapitre que, selon leur nanostructure, lamellaire ou nanoporeuse, ces carbones turbostratiques pourront donner, ou non, du graphite à l'issue d'une pyrolyse à 3000°C sous atmosphère inerte. Nous parlerons alors de carbones graphitisables ou de carbones non graphitisables (Oberlin, 1989 ; Rouzaud et Oberlin, Carbon 1989).

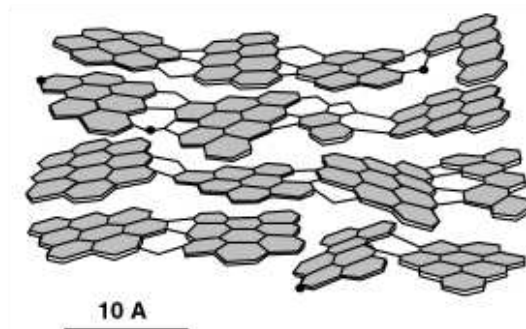


Figure II-7 : Modèle structural des matériaux carbonés turbostratiques ; agencement en parallèle des USB, d'où la formation d'une nanostructure lamellaire (d'après Oberlin, 1989).

Comme nous venons de le voir, ces carbones turbostratiques sont des matériaux dotés d'une organisation multi-échelles qui peut s'étendre de l'angström au millimètre. Il convient ici de préciser les termes que nous utiliserons au cours de ce mémoire pour définir les trois niveaux essentiels de description de cette organisation :

- la structure correspond à l'ordre à l'échelle atomique. Il s'agit d'un ordre à courte distance, de l'angström au nanomètre, gouverné par le type de coordination des atomes, la nature des hétéroatomes (H, O, N, S) et des liaisons qu'ils établissent avec les atomes de carbone. Dans le cas des carbones, il s'agit généralement de structures polyaromatiques de dimensions nanométriques sur lesquelles peuvent être greffés des hétéroatomes ou des groupements fonctionnels ; celles-ci peuvent s'empiler pour former des unités structurales de base (USB) qui sont les domaines cohérents en diffraction (ou les cristallites si l'ordre est tripériodique).

- la nanostructure (également appelée antérieurement 'microtexture' ou 'microstructure') correspond à l'agencement mutuel des USB des échelles nanométriques à micrométriques. On peut observer des orientations complètement aléatoires des USB² comme des "orientations moléculaires locales" ("OML") ou des orientations moléculaires statistiques selon un plan, un axe ou autour d'un point. Il en résulte des nanostructures isotropes, micro, méso ou macroporeuse³ suivant la taille des OML formant les parois de pores, ou encore des nanostructures lamellaires, fibreuses ou concentriques.

- la texture correspond aux organisations résultant d'orientations moléculaires locales ou statistiques s'étendant au-delà de l'échelle du micromètre. Celle-ci est souvent caractérisée par l'examen au microscope optique polarisant (MOP) et on observera, entre Nicols croisés, des

² Cette nanostructure très désordonnée est essentiellement constituée de carbones sp^2 et ne doit pas être confondue avec des carbones amorphes *stricto sensu*, résultant d'un mélange aléatoire de carbone sp^2 et sp^3 .

³ Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), on parle de micropores pour des pores d'un diamètre inférieur à 2 nm, de mésopores entre 2 et 50 nm et de macropores au delà de 50 nm.

domaines isochromatiques caractéristiques de textures lamellaires, fibreuses ou concentriques. Lorsque les orientations moléculaires sont plus petites que la résolution maximale du MOP (0.25 μm) on observera une texture optiquement isotrope⁴. Lorsqu'il s'agit de l'échelle macroscopique (infra-millimétrique à métrique), et que l'outil d'observation est le MEB, la loupe binoculaire ou l'œil, on parle alors de morphologie. Celle-ci est basée essentiellement sur des considérations géométriques.⁵

La nanostructure d'un carbone est d'une importance primordiale. En effet, c'est un révélateur extrêmement sensible des conditions de formation de ce carbone (et notamment la nature physico-chimique du précurseur) et elle conditionne l'évolution structurale de ce carbone au cours d'un traitement thermique et donc sa graphitisabilité. L'organisation multi-échelles (structure et nanostructure), quant à elle, gouverne les propriétés d'un carbone : optiques, mécaniques, électriques et thermiques, réactivité en gazéification, vis à vis de métaux comme le fer. Ces relations conditions de formation - organisation multi-échelles - réactivité vis à vis du fer nous seront particulièrement précieuses pour déchiffrer le message porté par les carbones des météorites en début de différenciation.

2. NOTIONS DE CARBONISATION ET DE GRAPHITISATION

L'organisation multi-échelles, et notamment la structure des carbones dépend largement de la température qu'ils ont subie soit dans un four de laboratoire ou industriel, ou dans la Nature. On distingue généralement 2 domaines : l'un de 'basse température' (< 1200°C) correspondant à une carbonisation, l'un de 'haute température' (jusqu'à 3000°C) dit de 'graphitisation'⁶ qui peut permettre le développement de la structure tripériodique du graphite, et la croissance cristalline. Je me limiterai ici aux seuls procédés anthropiques de carbonisation ou de graphitisation pouvant nous éclairer sur l'organisation multi-échelles des météorites A-L étudiées dans la présente thèse. Aussi,

⁴ Il est à noter qu'une texture isotrope peut correspondre à des nanostructures très différentes : par exemple des carbones microporeux ou des agrégats de nanoparticules concentriques

⁵ N.B. les caractéristiques géométriques macroscopiques ne reflètent pas nécessairement l'organisation 'cristallographique'. Ainsi à des morphologies sphériques peuvent correspondre des nanostructures concentriques, radiales, isotropes.

⁶ Dans ce contexte, le terme graphitisation ne préjuge pas du degré d'organisation final, mais indique seulement que le carbone a subi un traitement thermique à haute température (en général 2800 ou 3000°C)

je parlerai essentiellement des carbones graphitiques solides "simples", en faisant l'impasse sur les carbones industriels tels que les composites granulaires carbone-carbones (électrodes de graphite, graphites nucléaires), les fibres et nanotubes de carbones, les suies, ... dont l'étude n'a *a priori* aucun impact sur une meilleure compréhension de mon sujet.

2.1. La carbonisation

Nous ne parlons en fait que de la carbonisation à pression ambiante, comme c'est le cas de la carbonisation industrielle. Cependant, dans le cas de carbonisations naturelles (houillification, ...et plus généralement de la maturation thermique à l'origine de la formation du pétrole et du gaz), il y a bien un peu de pression mais celle-ci est généralement inférieure à 1 Kbar, et son effet peut-être négligé ici, on n'en parlera donc pas dans ce chapitre.

La carbonisation correspond chimiquement à un enrichissement en carbone par élimination des hétéroatomes, à une aromatisation (formation de feuillets de carbones hybridés sp^2) permettant la formation d'USB formés de l'empilement turbostratique de quelques feuillets de dimensions nanométriques (feuillets de 4 à 10 cycles aromatiques, empilés par 2 ou par 3), sans qu'il y ait croissance cristalline. Dans les conditions habituelles à la surface de la Terre, les hétéroatomes (hydrogène, oxygène, azote et soufre) partent sous forme d'eau, de dioxyde de carbone et d'hydrocarbures, d'abord liquides, puis gazeux.

Considérons le cas classique de la carbonisation industrielle (par exemple la fabrication de cokes sidérurgiques à partir de charbons) où le précurseur est chauffé à 1000°C sous atmosphère inerte et avec une vitesse de chauffe moyenne de l'ordre de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Tous ces précurseurs (charbons de bas rang, roches-mère de pétrole immatures, ...) ont pour caractéristique commune que les USB sont distribuées au hasard du fait de la présence de groupements fonctionnels (hydrogénés, oxygénés, soufrés et azotés) qui relient les USB entre elles et des molécules placées entre ces USB (qui constituent la Matière Organique Soluble ou MOS) (voir figure II-6 ci-dessus). Dans le cas de précurseurs qui sont hydrogénés et peu oxygénés, le départ des hydrocarbures liquides atteint son maximum entre 400 et 500°C et une phase plastique peut se former. Celle-ci permet une orientation locale en parallèle des USB au sein des volumes orientés, appelés, selon les auteurs "Orientation Moléculaires Locales (OML) ou Domaines d'Orientation Moléculaires (DOM) (Oberlin, 1989 ; Rouzaud, 1990). Vers 500°C, à la fin du départ des hydrocarbures liquides, le matériau se resolidifie et un semi-coke de nanostructure poreuse est obtenu. Chaque domaine forme une paroi de pore, et

la porosité du matériau est due à la désorientation de ces domaines (Figure II-8). La taille de ces domaines, et donc la porosité de ce semi-coke, dépendent de la nature et de la concentration des groupements chimiques dans le précurseur (Rouzaud, 1990). Les atomes d'oxygène, notamment ceux formant des ponts éther, empêchent la réorientation en parallèle des USB et la formation de grands domaines. A l'inverse, l'hydrogène qui est localisé soit en bordure des USB (C-H aromatiques principalement, C-H aliphatiques), soit au sein de petites molécules hydrocarbonées présentent entre les USB, forment un milieu suspensif agissant comme lubrifiant, ce qui favorise la mobilité des USB et leur mise en parallèle pour former des domaines étendus. Ainsi, lorsque le rapport atomique O/H du précurseur passe de 0,3 à 0,03, la taille des domaines, et donc des pores passe de quelques nanomètres (nanostructure microporeuse) à plusieurs centaines de micromètres (nanostructure et texture lamellaires). Lors de la poursuite de la pyrolyse (vers 1000°C), seuls des hydrocarbures gazeux issus de petits groupements fonctionnels greffés en bordure d'USB sont éliminés. On obtient alors un coke, pratiquement constitué que de carbone. La nanostructure n'est notablement pas modifiée (la dimension des domaines reste à peu près constante) car, tandis que la structure n'évolue que très peu (très légère croissance de la taille des USB).

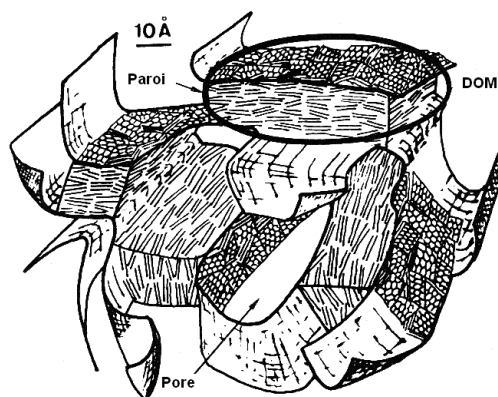


Figure II-8 : Modèle de nanostructure d'un coke (modèle dit des "feuilles de papier froissées"). Chaque paroi de pore est constituée d'un domaine d'orientation moléculaire (DOM) (Villey *et al.*, 1979 ; Oberlin *et al.*, 1980).

La nanostructure acquise au stade semi-coke est une caractéristique essentielle des carbones et nous verrons qu'elle détermine leur évolution structurale postérieure (leur graphitisabilité). Les précurseurs très riches en oxygène et dépourvus de grandes chaînes aliphatiques conduiront à des nanostructures poreuses, et non à des nanostructures lamellaires. C'est le cas des cokes de saccharose qui, comme nous verrons par la suite, sont de bons analogues expérimentaux de la matière organique insoluble (MOI) des chondrites.

Les précurseurs non graphitisables sont caractérisés par des taux d'hétéroatomes (O, N, S)

élevés. Ils se trouvent sous forme de résines (phénolique, furfurylique, ...), de sucres (glucose, saccharose, ...), de bois, de lignites, de charbons peu houillifiés ..., qui sont caractérisés par ramollissements (vers 450-500°C) à peine perceptibles. En revanche, les précurseurs graphitisables sont essentiellement composés de carbone et d'hydrogène (*d'après la nomenclature du carbone du GFEC*). Ainsi, à titre d'exemple, le carbonisat d'anthracène, qui est un matériau exempt d'oxygène donnant de très grands DOM (>100 µm) et une texture lamellaire est un carbone graphitisable, alors que le carbonisat de saccharose qui est riche en oxygène ne conduit qu'à des DOM de moins de 10 nm responsables d'une nanostructure mésoporeuse, et est non graphitisable, même à 3000°C (Rouzaud *et al.*, 1989).

Dans la Nature, la maturation thermique de la matière organique (connue sous le nom de houillification pour les charbons) est un phénomène de carbonisation. Cependant, les vitesses de chauffe y sont beaucoup plus lentes, une réelle phase plastique ne peut se développer (diffusion du milieu suspensif au fur et à mesure qu'il se forme, d'où une efficacité moindre) et les DOM sont alors plus petits (Rouzaud *et al.*, 1990). Ceci explique que les anthracites (charbons métamorphisés), mais aussi les MOI issus de chondrites ayant subi un métamorphisme thermique, sont tous des carbones dotés d'une nanostructure poreuse (taille des pores une à quelques dizaines de nanomètres). Les conséquences sur leur graphitisabilité et leur réactivité seront très importantes.

2.2. La graphitisation

De même que pour la carbonisation, nous présenterons tout d'abord le procédé le mieux connu : celui de la graphitisation industrielle mis en œuvre depuis plus d'un siècle (procédé Acheson, 1896). La synthèse de graphite s'effectue par chauffage par effet Joule à 3000°C de certains carbones capables de se transformer ainsi en graphite. On parle alors de carbones graphitisables. Ces carbones sont caractérisés par des précurseurs quasiment dépourvus d'oxygène réticulant et conduisant donc à des cokes de nanostructure lamellaire (taille des domaines : de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètres). Des travaux pionniers ont été réalisés dès les années 50 par diffraction des Rayons X (Franklin (1956) notamment), tandis que les différentes étapes de la graphitisation ont pu être directement visualisées par METHR dans les années 70 à 80 (Oberlin et Oberlin, 1983 ; Oberlin, 1984, 1989 ; Beny et Rouzaud, 1985 ; Bourrat *et al.*, 1986 ; Rouzaud *et al.*, 1989). Enfin la microspectrométrie Raman a permis d'accéder à des données plus quantitatives, notamment sur la croissance cristalline et la taille des cristaux de graphite ainsi formés.

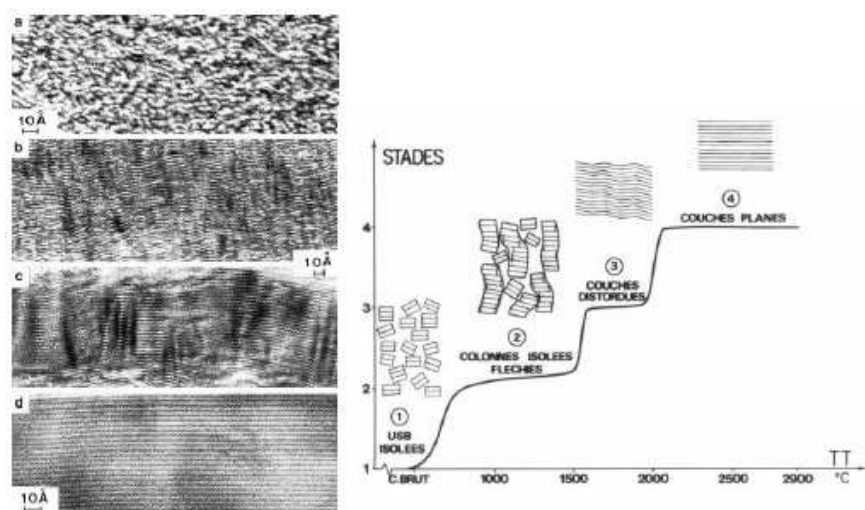


Figure II-9 : Etapes successives du processus de graphitisation en fonction de la température de traitement thermique : (1) unités structurales de base isolées, mais *grosso modo* orientées en parallèle ; (2) colonnes fléchies ; (3) couches distordues ; (4) couches planes étendues (d'après Rouzaud, 1984 ; Rouzaud et Oberlin, 1989).

Pour illustrer la graphitisation industrielle 'classique', nous avons choisi un coke d'anthracène qui est un bon analogue des cokes de pétrole utilisés dans l'industrie. Les images de METHR prises sur les carbonés obtenus entre 1000 et 3000°C permettent de visualiser directement ce processus de graphitisation. La Figure II-9 (Rouzaud, 1984 ; Rouzaud et Oberlin, 1989) schématise les différentes étapes de la graphitisation. Dans le coke de départ (1000°C), on observe la nanostructure lamellaire (USB parallèles au sein de grands volumes) ; c'est le stade 1. Le départ des défauts hors du plan des couches aromatiques permet le rapprochement des USB de sorte qu'elles s'empilent face à face pour former des colonnes fléchies séparées par des USB restées en travers et formant des cales (stade 2). Dans un troisième stade ($T > 1500^{\circ}\text{C}$), les colonnes fléchies coalescent pour donner des couches distordues, puis les couches deviennent planes grâce au départ des défauts situés dans le plan moyen de la couche. Dans un quatrième stade ($T > 2000^{\circ}\text{C}$), les couches sont devenues planes, ce qui permet l'apparition de l'ordre tripériodique (apparition de réflexions hkl (100 et 101, 110 et 112) à la place des bandes hk (10. et 11.)). L'étendue maximale des couches planes correspond au diamètre du volume orienté, donc du domaine d'orientation moléculaire du carbonisat de départ. Les domaines des carbonisats d'anthracène sont suffisamment grands ($> 100\text{ }\mu\text{m}$) pour qu'une graphitisation quasi-totale s'établisse. La distance interfeuillets d_{002} décroît alors jusqu'à environ $3,354\text{ }\text{\AA}$, valeur du graphite naturel.

La formation du graphite industriel requiert donc deux conditions : partir de carbonés graphitisables (cokes lamellaires issus de précurseurs dépourvus d'oxygène) et une température de 3000°C environ.

L'évolution structurale est complètement différente lorsqu'on part de coques poreux formés de très petits domaines (< 5 nm). Ainsi, les carbonisats de saccharose constitués de domaines très petits (5-10 nm) restent mésoporeux et turbostratiques (bipériodiques), même à 3000°C. La nanostructure acquise au stade semi-coke reste insensible au traitement thermique de "graphitisation", tandis que les évolutions structurales ne peuvent se produire qu'au sein des domaines de départ. Des empilements de couches planes se forment au sein de domaines, mais le nombre de couches empilées ne dépasse pas 5 à 7, tandis que le diamètre des feuillets polyaromatiques n'excède pas 10 nm. L'ordre tripériodique ne parvient plus à s'établir au sein d'empilements aussi petits. Ces carbones restent turbostratiques et les valeurs de d_{002} resteront élevées ($\geq 3,42$ Å) et donc très éloignées de la valeur du graphite (0.3354 nm).

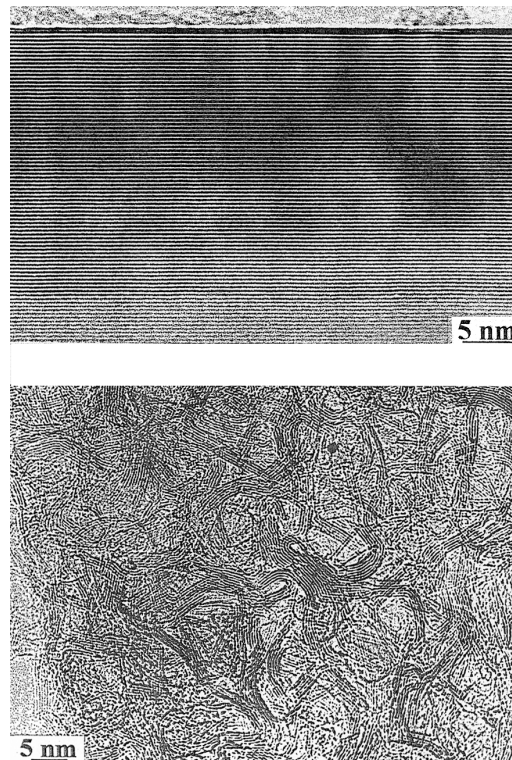


Figure II-10 : Carbones traités à 2800°C en haut : graphite issu coke d'anthracène, et en bas : carbone mésoporeux et turbostratique issu du coke de saccharose.

Selon les rapports O/H des précurseurs (charbons, brais, produits lourds pétroliers, ...), il y a toute une gamme de taille de domaines dans les coques résultants. Ces carbones sont caractérisés par une graphitisabilité partielle, intermédiaires entre ces deux pôles extrêmes que sont les coques d'anthracène (les plus graphitisables) et les coques de saccharose (les moins graphitisables). Dans le cas de ces coques, la probabilité de trouver deux feuillets successifs empilés dans l'ordre AB du graphite varie de 10 à 50% et les espacements interfeuillets moyens d_{002} sont compris entre 0,334 et 0,336 nm) (Monthieux *et al.*, 1982 ; Bourrat *et al.*, 1986 ; Bonnamy *et al.*, 1987).

La microspectrométrie Raman (MR) permet de quantifier l'évolution structurale⁷ au cours des traitements thermiques à 3000°C, comme le montre la figure II-11. Dès le début des années 70, les travaux précurseurs de Tuinstra et Koenig ont permis d'évaluer la croissance des diamètres L_a des cristallites grâce à la relation qu'ils avaient établie entre le rapport des hauteurs de bandes I_D et I_G (intensité de la bande de défaut et de la bande du graphite, respectivement, voir chapitre 3) et L_a [$I_D/I_G = f(1 / \text{diamètre } L_a \text{ des cristallites déterminé en DRX (Tuinstra et Koenig, 1970))$]. Au début des années 80, Béný et Rouzaud ont montré que la microspectrométrie Raman permettait de quantifier le départ de différents types de défauts structuraux et ainsi de préciser les différentes étapes de graphitisation visualisées par METHR (Rouzaud et Beny, 1983, 1985). Les grands progrès techniques de la MR ont permis d'enregistrer des spectres de plus en plus grande qualité et la MR s'est affirmée comme un outil exceptionnel de quantification de la croissance du diamètre des feuillets de graphite⁸ (voir les publications récentes de Bernard *et al.*, 2010 et de Ammar *et al.*, 2011). En effet, les spectres enregistrés montrent des variations significatives des intensités et des largeurs des bandes G du graphite G et des bandes de défauts D (Figure II-11). Lors de la graphitisation, les bandes de défauts (D_1 , D_2 , D_3 , D_4 voir p.94) disparaissent et la bande du graphite s'affine lorsque la température augmente (Ammar *et al.*, 2011). Des relations plus précises que celle de Tuinstra et Koenig ont pu être établies, par exemple par Cançado *et al.* en prenant notamment en compte l'effet de la longueur d'onde du laser (habituellement, on utilisait le laser vert de longueur d'onde 514 nm).

⁷ N.B. A noter que la Microspectrométrie Raman est sensible à la structure, pas à la nanostructure.

⁸ Il faut toutefois remarquer que les spectres Raman du premier ordre (enregistrés dans la zone 1000-2000 cm^{-1}) sont insensibles au développement de l'ordre tripériodique. En revanche, Lespade *et al* ont montré que les spectres du 2^e ordre (enregistrés dans la zone 2000-3000 cm^{-1}) permettaient d'en détecter la progression (individualisation de deux bandes à 2690 et 2710 cm^{-1} au sein d'un large massif d'intensité maximale vers 2700 cm^{-1}).

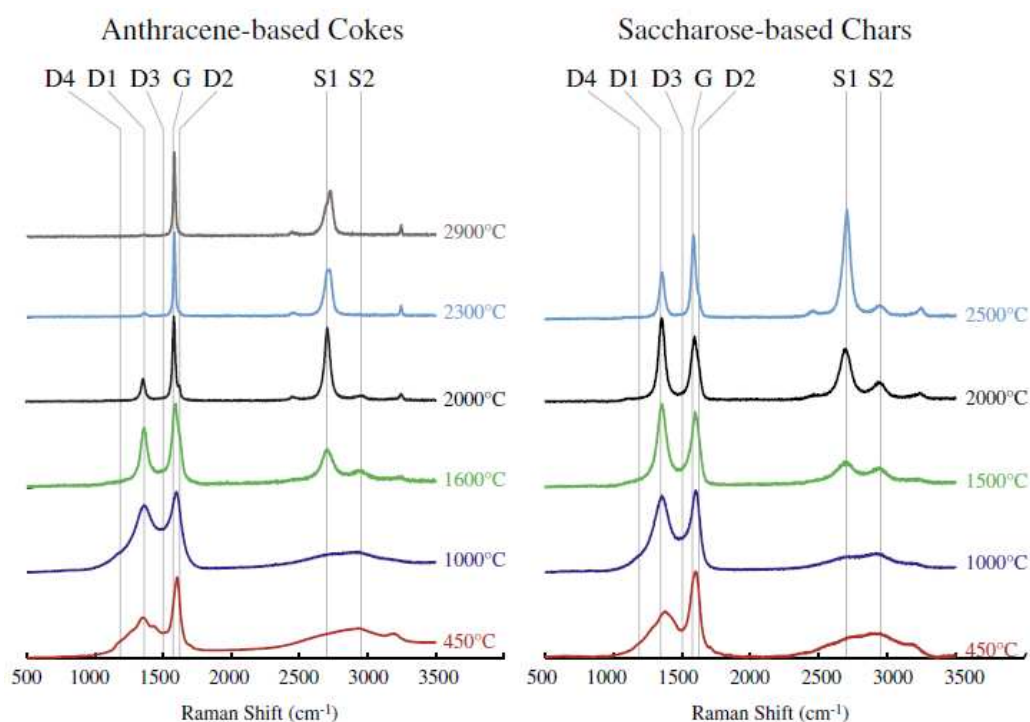


Figure II-11 : Evolution des spectres Raman en fonction du traitement thermique pour un coke d'anthracène (graphitisable) et un coke de saccharose (non graphitisable). (Bernard *et al.*, 2010)

Les spectres Raman des carbones non graphitisables (formés de très petits domaines et donc de très petits pores), comme les cokes de saccharose, n'évoluent guère entre 2000 et 3000°C : les bandes D et G restent larges et intenses, confirmant ainsi la non-graphitisabilité de ces carbones.

Un examen attentif de la figure II-11 montre un paradoxe apparent en ce qui concerne l'évolution des spectres Raman avec la température : alors que la largeur des bandes, et notamment de la bande D décroît continument, le rapport I_D/I_G augmente entre 450 et 1000°C, voire 1500°C, alors qu'il décroît logiquement -peu ou prou- dans le domaine dit de la graphitisation (au-delà de 2000°C). Une publication de Ferrari et Robertson sur les carbones amorphes et désordonnés montre que la courbe (figure II-12) représentative du rapport I_D/I_G en fonction du diamètre L_a des "cristallites" passe par un maximum pour des L_a de l'ordre de 2 nm. La première partie de la courbe correspond à la transition entre des carbones amorphes et des carbones polyaromatiques désordonnés, avec une faible croissance des feuillets et la seconde à une croissance cristalline. On pourrait interpréter ce résultat en considérant la première partie de la courbe comme appartenant au domaine de la carbonisation et la seconde à celui de la graphitisation. Pour un rapport I_D/I_G donné, il sera possible de savoir dans quel domaine on se situe : les spectres avec des bandes de défauts très larges ($> 100 \text{ cm}^{-1}$) correspondent à des matières carbonées en cours de carbonisation, alors que des matières carbonées avec des raies fines sont en cours de graphitisation (Rouzaud *et al.*, 2012).

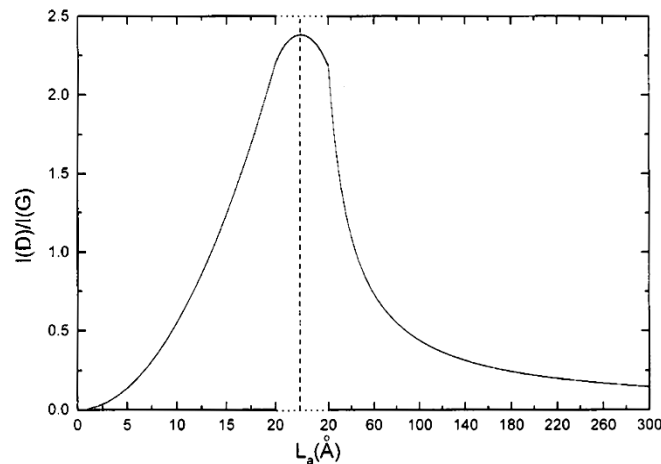


Figure II-12 : Variation du rapport d'intensité I_D/I_G en fonction du diamètre des domaines cohérents ("cristallites") de la matière carbonée. (Ferrari et Robertson, 2000)

De ce qui précède, il apparaît que la graphitisation industrielle classique requiert un précurseur doté d'une nanostructure lamellaire et un traitement thermique à 3000°C. Or, la plupart des carbones métamorphiques naturels, terrestres ou extraterrestres, sont issus de précurseurs riches en oxygène et donc constitués de domaines extrêmement petits; ils sont donc *a priori* non graphitisables. De plus, ces carbones n'ont le plus souvent été soumis qu'à des températures beaucoup plus basses que les 3000°C nécessaires à la formation de graphite selon le mécanisme décrit ci-dessus. Or, des graphites *stricto sensu* ont été mis en évidence dans les roches métamorphiques terrestres (dès 500°C) et extraterrestres. Ces graphites naturels n'ont donc pas été formés suivant ce mécanisme. D'autres procédés permettent en revanche d'obtenir du graphite à partir de carbones non graphitisables sous le seul effet de la température, et ce à des températures aussi "basses" que 1000°C. Nous décrirons dans la suite de ce chapitre deux procédés pouvant nous éclairer sur la formation de graphite naturel : la pyrolyse sous pression (graphitisation "sous pression") et la pyrolyse en présence de fer (graphitisation "catalytique"). Le premier permet de reproduire la graphitisation naturelle sous l'effet du métamorphisme régional terrestre (Oh *et al.*, 1991 ; Jehlicka *et al.*, 1990 ; Beyssac *et al.*, 2002, 2003). Nous montrerons dans cette thèse que la graphitisation "catalytique" est un analogue expérimental plausible de la formation du graphite dans les corps-parents en cours de différenciation, comme c'est le cas des météorites du type A-L.

2.3. Rôle de la pression sur la graphitisation

Des carbones non graphitisables thermiquement (exemple du: coke de saccharose) peuvent être rendus graphitisables en leur appliquant des contraintes mécaniques et en particulier des

contraintes mécaniques anisotropes (Ross *et al.*, 1991 ; Bustin *et al.*, 1995a, 1995b). Ainsi ces carbones chauffés sous pression quasi isostatique (5 kbar), dans un piston-cylindre, se transforment en graphite dès 1600°C par changement de phase (de Fonton, 1978). Bustin *et al.* ont réalisé des tests de graphitisation sous pression sur un anthracite et un charbon bitumeux, en conditions hydrostatiques, coaxiales et de cisaillement. Le graphite n'apparaît qu'en conditions de cisaillement sous une pression de 10 kbar et dès 600°C.

Plus récemment, des expériences de laboratoires montrent qu'il est possible d'obtenir du graphite dans des conditions très différentes de la graphitisation industrielle classique. Ainsi des carbones non graphitisables sous le seul effet de la température⁹ peuvent se transformer en graphite à des températures aussi basses que 1000°C et ce pendant des durées de traitement de quelques heures à condition de travailler sous une pression élevée (2 GPa) (Beyssac *et al.*, 2002). Nous sommes alors dans des conditions proches de celles du métamorphisme régional terrestre dans lequel se forme du graphite naturel.

Il est à souligner que ce mode de graphitisation sous pression est très différent de la graphitisation progressive d'un précurseur lamellaire. Sous pression, ce sont les changements nanostructuraux (passage d'une nanostructure microporeuse à une nanostructure macroporeuse puis à une nanostructure lamellaire, par rupture de parois de pore) qui permettent les évolutions structurales qui, rappelons-le, ne peuvent se produire qu'au sein de grands volumes orientés.

2.4. La graphitisation catalytique

Les éléments susceptibles de provoquer la graphitisation catalytique sont nombreux : fer, cobalt, nickel, phosphore, vanadium, silicium... (Oya et Otani, 1979), mais le fer est généralement reconnu comme étant le plus efficace. Or les météorites sont riches en fer et les phases métalliques qui pourraient servir de catalyseur sont le fer métal et les alliages métalliques FeNi. Nous limiterons donc la suite de cette partie à la graphitisation catalytique par le fer.

⁹ Comme les cokes de saccharose dont nous montrerons par la suite que ce sont de bons analogues de la MOI des chondrites.

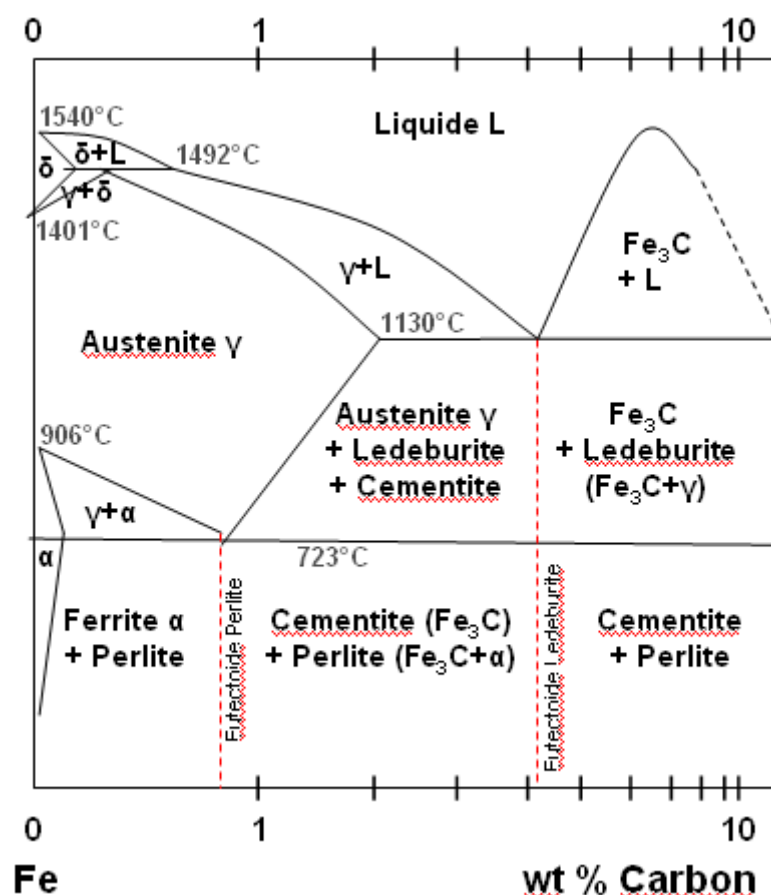


Figure II-13 : Diagramme de phase carbone - fer. (D'après Bird *et al.*, 1981) La terminologie des sciences des matériaux a une correspondance en cosmochimie, ainsi la taénite possède la structure γ de l'austénite (cubique face centrée) alors que la kamacite possède la structure α de la ferrite (cubique volume centré).

La Figure II-13 représente le diagramme d'équilibre fer – carbone stable (en pointillés) et métastable (en trait continu). Il représente la composition des phases et la structure des alliages dont la concentration varie du fer pur à la cémentite (Fe_3C). La cémentite correspond à 6,67 % de carbone en masse.

Trois domaines distincts d'interactions métal – carbone sont représentés. Pour une température supérieure à 1540°C, le fer est totalement liquide. Pour des températures comprises entre 1130 et 1540°C, il y a coexistence d'un liquide et de solides : pour des teneurs en carbone croissantes, on rencontre successivement de l'austénite γ (équivalent de la taénite des météorites), puis de la cémentite Fe_3C . On peut noter la présence d'un premier eutectique à 1130°C. En dessous de cette température, il n'y a plus de phase liquide et les interactions fer – carbone ne peuvent plus se produire que dans des états solides. Notons au passage la présence d'un eutectoïde à 723°C correspondant à la présence de Fe_3C .

Si ce diagramme est essentiel pour préciser les domaines d'existence des phases

minéralogiques du fer et des carbures de fer, il ne donne aucun renseignement sur la nature cristallographique du carbone en excès, qu'il y ait partiellement réagi ou non avec le fer liquide ou solide. Les carbones ainsi formés sont souvent considérés comme étant du graphite. De plus, le rôle éventuel de la nature des précurseurs organiques de ces carbones (différents types de coke par exemple) n'est que rarement abordé. Aucune information ne peut-être tirée sur les cinétiques de ces réactions. Les travaux antérieurs effectués en MET ont montré que de faibles teneurs de fer dans le carbone (quelques pourcents) ne permettaient pas une transformation complète en graphite, même à haute température (au-delà de 1500°C) (thèse Catherine Monéger, 1998). En revanche des teneurs élevées en fer ou oxydes de fer (> 10%) et des températures élevées (> 1600°C) permettaient une transformation complète en graphite, notamment pour des précurseurs non graphitisables comme le sont les cokes de saccharose¹⁰ (thèse de Cécile Blanche, 1996 ; Jault, 2001 ; Margerie, 1989). Pour des températures inférieures à 1600°C et/ou des précurseurs lamellaires, les carbones catalytiques sont généralement des carbones mésoporeux ou macroporeux, dont les parois sont constituées de couches planes bien empilées, d'une longueur de 20 à 500 nm (Albert, 1961 ; Oberlin et Rouchy, 1971 ; Blanche, 1995; Monéger 1998)

Trois mécanismes sont généralement avancés pour expliquer la formation de graphite *stricto sensu* en présence de fer :

- la dissolution-rejet : le carbone est dissous dans du fer en fusion et, lorsque la sursaturation est atteinte, le carbone précipité est rejeté sous une forme dont le potentiel chimique est le plus bas, c'est-à-dire le graphite ;
- la décomposition de carbures instables : Oberlin *et al.* (1971) ont expliqué la formation de graphite dans le cas de mélanges coke de saccharose/fer, pauvres en métal (10%) traités à 1600 et 1800°C par la formation de carbures instables. A la différence du mécanisme précédent - où l'étape intermédiaire est une solution liquide de fer sur un carbone solide - la transition s'effectuerait ici *via* un solide caractérisé par une structure cristalline et des liaisons carbone-fer déterminées ;
- d'autres réactions semblent mises en jeu à des températures inférieures à 1000°C entre phases restant à l'état solide, mais ces processus ne sont pas encore bien contraints (Huo *et al.*, 2007 ; Lian *et al.*, 2008). Ils sont à l'origine de carbones poreux beaucoup mieux organisés que les précurseurs, mais restant toujours turbostratiques. Nous verrons dans la suite de la thèse que le fer peut diffuser

¹⁰ Analogues chimiquement et structuralement des MOI des chondrites

facilement dans le carbone et *vice-versa* et ce à l'état solide.

Lorsque du coke est mis en présence de fer, Noda *et al.* (1968), Baraniecki *et al.* (1969), Liu et Loper (1991a- 1991b), Negro *et al.* (1993) et Wang *et al.* (1995) ont mis en évidence la possibilité d'obtenir du graphite à des températures voisines de celles rencontrées dans un haut-fourneau (1500-2000°C). Certains paramètres, comme la teneur en fer du mélange, la température du traitement thermique et la nature du coke de départ, influencent la formation de graphite. Cette graphitisation est, là-aussi, expliquée par les deux mécanismes évoqués ci-dessus (dissolution – rejet et/ou la décomposition de carbures).

Les travaux de Blanche *et al.* (1996) apportent des précisions intéressantes quant au rôle de la température, de la nature du précurseur carboné et la formation de carbures intermédiaires instables. Ainsi, des cokes poreux polyédriques partiellement graphitisés, puis des lamelles de graphite sont observées lorsque les quantités de fer et les températures de traitement augmentent. La nanostructure du carbonisat mis en présence de fer influe fortement sur la nature des phases carbonées formées (phases méso- ou macroporeuses, grands polyèdres de carbone ou graphite lamellaire *stricto sensu*). Les cokes de saccharose formeraient plutôt du graphite par dissolution-rejet (on obtient que du graphite dans un mélange contenant 35% de fer porté à 2000°C). Il est à noter que la dissolution du carbone par le fer fondu est sans doute facilitée dans le cas d'un carbone poreux où de nombreux bords de plans de graphène sont accessibles (Blanche et Rouzaud, 1995), et ce d'autant plus que la proportion de fer dans le mélange est élevé. En revanche, dans le cas d'un précurseur carboné lamellaire, donc peu réactif, comme l'est le coke d'anthracène, la formation de graphite est - à température égale - moins complète, et pourrait se produire à partir de carbures instables. Les carbures se formeraient par réaction du fer sur les bordures des feuillet aromatiques des carbonisats, voire par réaction du monoxyde de carbone sur le fer. Ils se décomposent sous l'effet de la température (pour la cémentite, à partir de 1000°C), ils sont donc instables thermiquement. Le carbone est alors expulsé sous forme de graphite, la forme thermodynamiquement la plus stable. Blanche *et al.* (1996) ont montré la présence d'une phase "carbure" formée à des températures aussi basses que (entre 700-1100°C) et décomposée avant 1100°C.

Dans les acapulcoïtes – lodranites, les carbones sont quasi-systématiquement associés ou inclus dans des grains métalliques. Dans ces météorites, le métal (93% Fe, 7% Ni) représente 30% de l'échantillon et le carbone 0,6 %, les silicates étant les minéraux majoritaires (Rubin, 2007). La

proportion de fer relative au carbone est donc beaucoup plus importante que les proportions utilisées lors des expériences citées précédemment.

S'ils ressemblent aux MOI des chondrites, les précurseurs des carbones des A-L devraient être *a priori* non graphitisables thermiquement, et ressembler aux cokes de saccharose évoqués ci-dessus. Les températures subies ne dépassent pas les 1500°C, il pourrait y avoir du fer à l'état liquide au-delà de 1130°C et un mécanisme de dissolution-rejet serait alors possible. Cependant, on ne peut exclure la formation de carbures, du moins de façon intermédiaire, comme l'atteste la description de ces phases par El Goresy *et al.* (1995, 2005)

Nous nous proposons donc de faire une série d'expériences sur des cokes de saccharose, complémentaires de celles déjà rapportées dans la littérature. Nous privilégierons des teneurs élevées en métal dans les mélanges (90%) et un précurseur proche structuralement et chimiquement d'une MOI (un semi-coke de saccharose formé à 400°C). Nous nous intéresserons essentiellement à des traitements thermiques au voisinage des températures-clé (1531, 1130 et 723°C) des diagrammes de phase carbone-fer. Nous accorderons une importance particulière aux caractérisations structurales et nanostructurales; pour cela, nous couplerons MET et microspectrométrie Raman. *Enfin, nous comparerons ces analogues expérimentaux obtenus dans des conditions bien contraintes avec nos objets naturels, afin de préciser les modes de formation de ces derniers.*

3. LES CARBONES NATURELS

3.1. Sur Terre

3.1.1. *Les formes cristallines des carbones*

Sur Terre, le diamant se trouve principalement dans les roches d'origine mantellique comme les kimberlites (Sobolev, 1968) ou les péridotites (Pearson *et al.*, 1994) mais aussi dans des roches métamorphiques, comme les éclogites (Rickwood et Morna, 1970). Le diamant se forme également par choc dans les cratères d'impact comme celui de Ries en Allemagne (El Goresy *et al.*, 2001), de Popigai en Russie (Masasaitis *et al.*, 1998) ou de Meteor Crater, aux USA. La lonsdaléite est généralement considérée comme la signature de chocs. Elle a pu être synthétisée en laboratoire sous différentes conditions : par CVD (Chemical Vapor Deposition) (Bhargava *et al.*, 1995), par shock loading (Daulton *et al.*, 1996), par pression uniaxiale sur du graphite (Yagi *et al.*, 1992), ou à partir de graphite sous pression hydrostatique (Le Guillou *et al.*, 2007), où ces auteurs ont montré un fort taux de nucléation de lonsdaléite.

Le graphite se trouve principalement dans les roches métamorphiques où la matière organique des sédiments est graphitisée progressivement sous l'effet de la température et de la pression (Bonijoly *et al.*, 1982 ; Jehlicka *et al.*, 1990 ; Wopenka et Pasteris, 1993 ; Beyssac *et al.*, 2002). Il peut aussi se trouver dans les péridotites exhumées du manteau, c'est alors un produit de la rétrogenèse du diamant (Crespo *et al.*, 2006) ou bien dans les bassins sédimentaires où il provient de l'érosion des roches précitées. Le graphite peut aussi se former à partir de fluides hydrothermaux, comme le graphite de Ceylan ou du Sri Lanka (Luque *et al.*, 1998) ou de fluides d'origine magmatique (Touzain *et al.*, 2010).

Les fullerènes ont été décrits dans des roches provenant de Russie, les shungites (Buseck *et al.*, 1992, 1997 ; Parthasarathy *et al.*, 1998 ; Jehlicka *et al.*, 2003-2005). Mais ils sont surtout associés à des phénomènes de haute énergie, comme les éclairs, les feux ou les impacts. La présence des fullerènes C₆₀ et C₇₀ dans l'espace interstellaire fut mise en évidence en 2010 par spectroscopie infrarouge dans la nébuleuse planétaire Tc1 (Cami *et al.*, 2010 ; Ehrenfreund et Foing, 2010). Des fullerènes ont aussi été observés dans la météorite Allende (Becker *et al.*, 1994,1997).

3.1.2. Les carbones sédimentaires

La carbonisation naturelle (parfois appelée "carbonification") est due à l'effet du gradient thermique lors de l'enfouissement des sédiments. Ceci correspond à une pyrolyse à "basse" température (généralement inférieure à 250°) pendant de très longues durées (dizaine de millions d'années). Elle permet la transformation de la matière organique dispersée dans les sédiments en un composé intermédiaire insoluble dans les solvants, et généralement nommé kérogène¹¹. La matière organique initiale contient essentiellement du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène et, en quantités moindres, de l'azote et du soufre. La carbonisation de la matière organique, lors de l'enfouissement naturel, se traduit par l'élimination des hétéroatomes et des groupements chimiques greffés en bordure des unités polyaromatiques ou placées entre elles, d'abord sous forme d'eau et de dioxyde de carbone puis d'hydrocarbures condensables (pétroles...) puis d'hydrocarbures légers (gaz) (Durand, 1980 ; Monthieux, 1997 ; Vandenbroucke et Largeau, 2007). Ceci conduit à la décroissance du rapport élémentaire O/C puis du rapport H/C.

Le diagramme de Van Krevelen (Figure II-14) permet de représenter simplement l'évolution

¹¹ Il existe malheureusement deux définitions au mot "kérogène" : l'une sédimentologique que nous venons d'expliquer, l'autre, chimique, qui nomme kérogène la partie de la matière organique insoluble dans des solvants organiques et dans HCl et HF.

de la composition élémentaire lors de la phase préliminaire de transformation de la matière organique. Chaque stade de maturation est reporté en fonction des rapports atomiques H/C et O/C correspondants. Trois types de kérogènes peuvent ainsi être distingués : type I (origine planctonique lacustre), type II (origine planctonique marine), type III (origine humique). Les trois types de kérogènes suivent des évolutions distinctes pour converger vers l'origine (pôle carbone pur) montrant ainsi des régimes différents d'élimination des hétéroatomes.

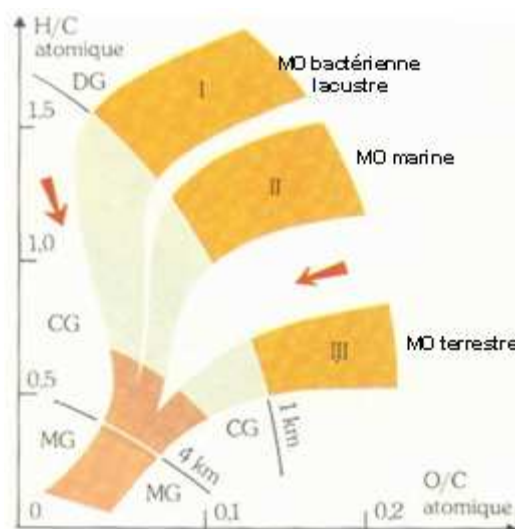


Figure II-14 : Diagramme de Van Krevelen (Tissot et Welte, 1978). Ce diagramme permet de distinguer avant maturation les 3 principaux types de kérogènes que caractérisent leurs rapports atomiques H/C et O/C. Les kérogènes terrestres (type III) sont issus de la décomposition de tissus de plantes. Leur rapport H/C est inférieur à 1,0. Les kérogènes lacustres (type I) ont un rapport H/C élevé et un rapport O/C faible. Ils doivent ces taux élevés en hydrogène et faible en oxygène à leur richesse en algues. Les kérogènes d'origine planctonique marine (type II), se rapprochent des kérogènes lacustres, la présence d'autres types d'algues contribue à des taux H/C et O/C un peu différents.

Comme rappelé précédemment, la carbonisation permet d'"aromatiser" la matière organique par élimination des structures non-aromatiques (majoritairement des chaînes aliphatiques, surtout dans les kérogènes de types I et II) et formation de structures polyaromatiques (les USB) d'une dimension inférieure au nanomètre. Suivant la nature du précurseur, la nanostructure diffère. Ainsi les kérogènes matures (c'est-à-dire ayant expulsé leurs huiles) de types I et II sont respectivement caractérisés par une nanostructure macroporeuse et mésoporeuse, et ceux de types III par une nanostructure microporeuse (Oberlin *et al.*, 1980 ; Villey, 1979 ; Oh, 1987 ; Beyssac *et al.*, 2002). Il est à noter que les hydrocarbures expulsés pourront être accumulés dans des drains, des fissures ... sous forme de bitumes. Ceux-ci pourront subir à leur tour les effets de la carbonisation. Du fait de la pauvreté en oxygène des bitumes, les carbonisats résultants ("pyrobitumes") pourront avoir une nanostructure lamellaire.

Un second type de matière carbonée existe sur Terre, les charbons. En fait, ce sont des formes sédimentaires accumulées de matières organiques généralement issues de végétaux supérieurs et assez proches des kérogènes de type III qui eux sont des formes dispersées. La houillification est le processus de carbonisation naturelle produisant les charbons. Pour des degrés de houillification croissants, la teneur en carbone des charbons augmente par le départ de l'oxygène et de l'hydrogène. Le départ des hétéroatomes peut être suivi sur le diagramme de Van Krevelen. Ainsi les charbons sont proches des kérogènes de type III, c'est-à-dire relativement riches en oxygène et pauvres en hydrogène. Durant la houillification, on passe successivement du stade de tourbe ($\%C < 55$) au stade de lignite ($55 < \%C < 77$), aux charbons bitumineux ($77 < \%C < 90$), puis aux semi-anthracites et aux anthracites ($\%C > 90$). Les semi-anthracites et les anthracites sont des équivalents naturels respectivement des semi-cokes et des cokes.

Les charbons contiennent aussi des USB et leur structure est comparable à celle des kérogènes. Semi-anthracites et anthracites montrent généralement une nanostructure microporeuse à mésoporeuse due à la forte teneur en oxygène de ces géomatériaux (Rouzaud, 1984).

3.1.3. La formation de graphite lors du métamorphisme terrestre

Dans les années 1960, Ragot (1976) a montré que la formation de graphite dans la Nature était liée au degré de métamorphisme, sur la base d'études chimiques, de microscopies optique et électronique. Ce phénomène a de nouveau été montré, par Wopenka et Pasteris (1993), mais cette fois-ci par microspectrométrie Raman (Figure II-15).

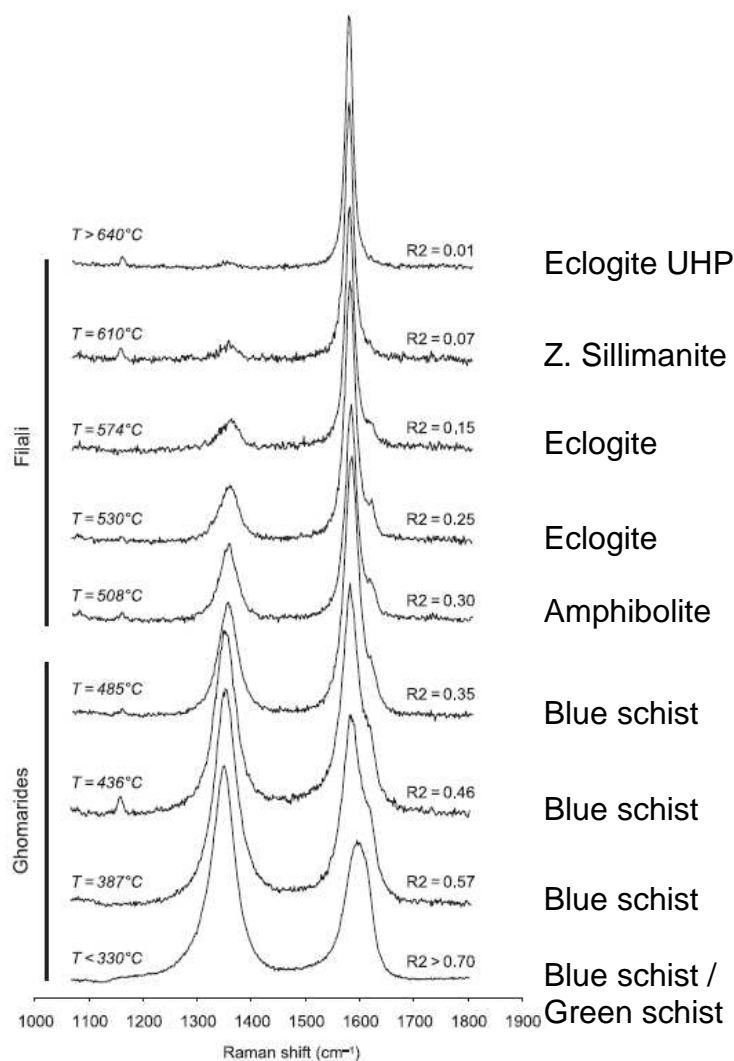


Figure II-15 : Evolution des spectres Raman de carbone naturel au cours du métamorphisme (Wopenka et Pasteris, 1993).

Soumis à un métamorphisme croissant et sous le double effet de la pression et de la température, ces carbones naturels vont continuer à évoluer vers le graphite. Il est remarquable que, lorsque les pressions appliquées sont quasi-isostatiques (cas d'un métamorphisme régional sans grande tectonique), la succession de phases observée est la même que lors de la pyrolyse expérimentale de carbones non-graphitisables dans le système piston – cylindre : carbone mésoporeux turbostratique – carbone macroporeux partiellement graphité – graphite (Bonijoly 1982, Oh 1987, Oh *et al.* 1991). Dans la nature, le graphite peut ainsi se former à des températures aussi basses que 300 à 500°C et sous des pressions de quelques kilobars.

En étudiant une série de référence (kérogènes de type II séparés de schistes lustrés alpins tertiaires) Beyssac *et al.* (2003) ont montré que la graphitisation sous l'effet du métamorphisme (sous P et T croissant) suivait les mêmes étapes que celle de la graphitisation sous pression

effectuée en laboratoire présentée ci-dessus, comme l'attestent les images de METHR de la figure II-16.

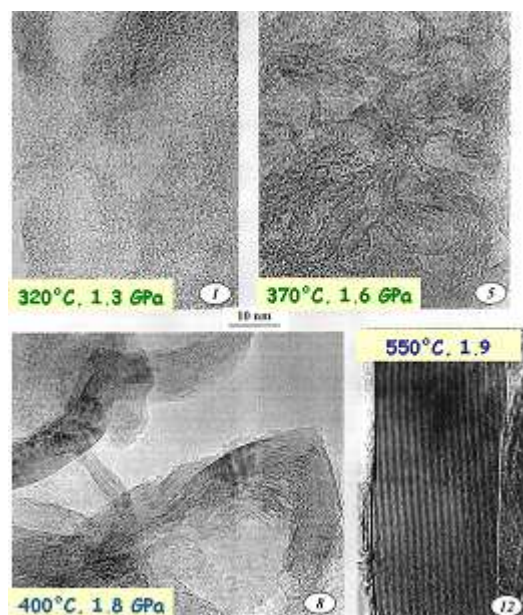


Figure II-16 : Images de METHR de kéroènes de type II classées par degré de métamorphisme croissant (Beyssac *et al.*, 2002).

En généralisant ces résultats à d'autres séries métamorphiques du même âge (15-20 millions d'années), et à l'aide de la microspectrométrie Raman, ils ont pu proposer une courbe de calibration entre le degré d'organisation du matériau carboné et le "pic thermique" du métamorphisme. Beyssac *et al.* (2002) ont montré que les paramètres issus des spectres Raman sont sensibles à la température maximale de métamorphisme, et que le degré d'organisation du matériau carboné étant insensible à la rétro-morphose (réajustement minéralogique de roches issues d'un métamorphisme de haut grade au cours d'un métamorphisme de plus basse température). Ainsi, à l'échelle de temps des processus métamorphiques impliqués dans cette série (15 millions d'années), la température est le facteur de contrôle essentiel de la graphitisation. Beyssac *et al.* (2002) montrent également que l'amélioration structurale peut se produire sous l'effet de la température que si des transformations nanostructurales ont pu préalablement avoir eu lieu grâce aux contraintes mécaniques induites par la pression.

Il est donc possible de former du graphite sur Terre, dans des conditions thermiques beaucoup plus modérées que celles de la graphitisation industrielle. Mais cette graphitisation implique nécessairement des pressions élevées que nous ne rencontrerons qu'exceptionnellement sur les corps parent des météorites. Ce mode de graphitisation n'est donc pas, *a priori*, celui mis en jeu dans la formation du graphite présent dans les météorites.

3.1.4. Composition isotopique

Le carbone a deux isotopes stables, le ^{12}C présent à 98,93% et le ^{13}C présent à 1,07%. Il existe sur Terre deux grands réservoirs de carbone, la matière organique et les carbonates sédimentaires. Ils ont des caractéristiques isotopiques différentes dues à des mécanismes de réactions différents : (1) des réactions d'échange isotopique à l'équilibre dans le système de carbone inorganique « CO_2 atmosphérique – bicarbonate dissous – carbonate solide » conduisant à un enrichissement en ^{13}C des carbonates ; (2) des effets isotopiques cinétiques se produisant pendant la photosynthèse et concentrant l'isotope léger ^{12}C dans le matériau organique synthétisé.

Hayes (2001) a démontré que la composition isotopique finale en carbone de la matière organique synthétisée naturellement dépend d'une série complexe de paramètres, (1) la teneur en ^{13}C de la source de carbone, (2) des effets isotopiques associés à l'assimilation du carbone, et (3) des effets isotopiques associés au métabolisme et à la biosynthèse.

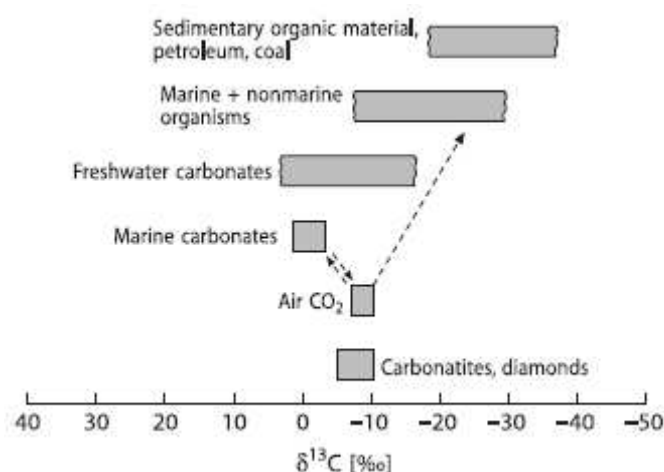


Figure II-17 : Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des réservoirs de carbone les plus importants (Hoefs, 2009).

Les variations des teneurs en ^{13}C de plusieurs composants importants du carbone sont montrées schématiquement sur la figure II-17. Les deux réservoirs de carbone les plus importants sur Terre, les carbonates marins et la matière organique biogénique, sont caractérisés par des compositions isotopiques très différentes. Les carbonates sont isotopiquement plus lourds avec une moyenne de $\delta^{13}\text{C}$ aux alentours de 0‰ et la matière organique est isotopiquement plus légère avec une moyenne de $\delta^{13}\text{C}$ aux alentours de -25‰.

La composition isotopique du carbone du manteau est globalement comprise entre -5 et -10‰ bien que des variations plus importantes aient été observées dans les inclusions de diamants des péridotites et des éclogites (Cartigny, 2005).

L'azote a deux isotopes stables, le ^{14}N présent à 99,63% et le ^{15}N présent à 0,37%. 99% de l'azote connu sur la surface de la Terre est présent soit sous forme de N_2 atmosphérique soit sous forme de N_2 dissous dans les océans.

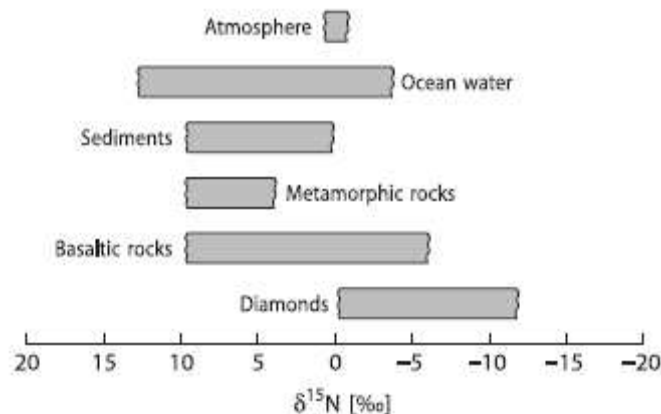


Figure II-18 : Valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des réservoirs d'azote les plus importants. (Hoefs, 2009)

La figure II-18 montre les différents réservoirs d'azote et leurs variations de $\delta^{15}\text{N}$. L'azote des sédiments et des roches de la croûte ont des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ positives (autour de 6‰). L'azote du manteau extrait des verres des MORB (Mid Ocean Ridge Basalt) (Marty et Humbert, 1997 ; Marty et Zimmermann, 1999) et des diamants (Javoy *et al.*, 1986 ; Cartigny *et al.*, 1997) ont des valeurs moyennes de $\delta^{15}\text{N}$ autour de -5‰.

3.2. Matière carbonée extraterrestre

3.2.1. Pétrologie

En 1834, le suédois J.K. Berzelius met en évidence la présence d'une substance carbonée dans la météorite Alais tombée en 1806. C'est la première fois que de la matière organique est décrite dans une météorite. En 1864, la chute de la météorite d'Orgueil (CI) et son étude permettra d'affirmer que les météorites contiennent des substances organiques, mais pas de vie extraterrestre. En 1969, la chute de Murchison apportera de nouvelles perspectives, car c'est une chondrite carbonée CM donc relativement riche en matière organique, moins altérée qu'Orgueil et non métamorphisée.

Comme pour les matières organiques terrestres, il est possible de séparer deux fractions de matière carbonée ou organique des chondrites : les composés solubles, extraits par des solvants, et la matière organique insoluble (MOI), obtenue par déminéralisation de la roche par attaque acide (HF/HCl). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la partie insoluble représente 75 à 95% en

masse de la matière organique totale des chondrites carbonées. Les analyses élémentaires effectuées sur la MOI de différentes chondrites carbonées montrent qu'elle est constituée d'un squelette carboné, avec de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du soufre (formule structurale type : $C_{100}H_{70}N_3O_{12}S_2$ (Hayatsu *et al.*, 1977) et $C_{100}H_{48}O_{12}N_{1,8}S_2$ pour Murchison (Zinner, 1988) et $C_{100}H_{46}N_{10}O_{15}S_{4,5}$ pour Tagish Lake (Pizzarello *et al.*, 2001)). Des analyses structurales ont été effectuées par Résonance Magnétique Nucléaire, par Microscopie Electronique en Transmission et par Résonance Paramagnétique Electronique (Gardinier *et al.*, 2000 ; Binet *et al.*, 2002 ; Derenne *et al.*, 2005 ; Remusat *et al.*, 2007). Un modèle synthétique macromoléculaire de la MOI des chondrites CI et CM a été récemment proposé (Figure II-19).

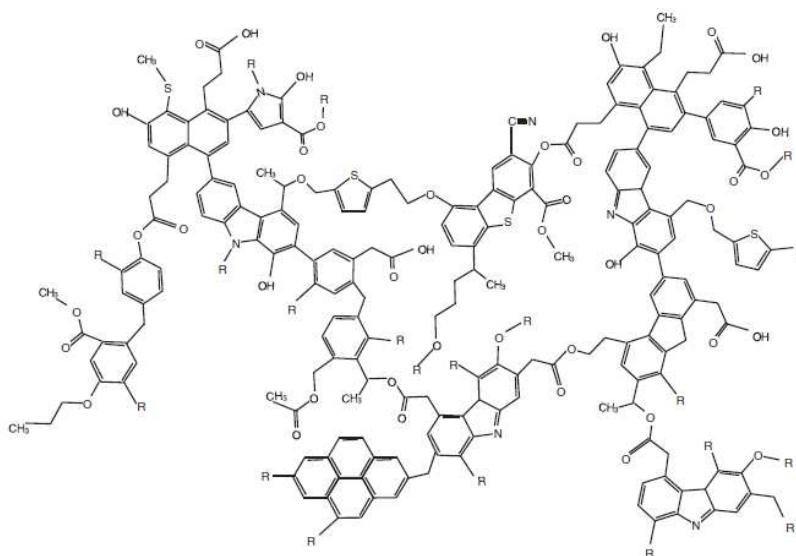


Figure II-19 : Modèle macromoléculaire de la MOI des chondrites CI et CM (Derenne et Robert, 2010)

Cette structure moléculaire est constituée d'unités aromatiques comportant un à quatre cycles aromatiques (noyaux benzéniques) reliés entre eux par des chaînes aliphatiques courtes (jusqu'à 6 carbones) et ramifiées (avec des groupements méthyles ou éthyles) et fortement réticulées, notamment par des ponts éther. Cette matière organique diffère notamment des kérogènes terrestres, dont un exemple est présenté sur la figure II-8, par des unités structurales sensiblement plus petites et un taux de réticulation plus élevé (Quirico *et al.*, 2009).

La matière organique insoluble de différentes chondrites a aussi été étudiée par microscopie électronique à transmission (Smith et Buseck, 1981 ; Lumpkin *et al.*, 1986 ; Brearley *et al.*, 1990, 1999, 2001, 2002, 2008 ; Derenne *et al.*, 2005 ; Rouzaud *et al.*, 2005 ; Garvie et Buseck, 2006), ce qui a permis de conforter les études moléculaires. Les unités structurales polyaromatiques de la MOI ont pu être visualisées. Dans le cas des MOI provenant de chondrites primitives, la MOI est peu organisée. Les analyses d'image effectuées montrent qu'elles sont de taille subnanométrique,

avec des distances interfeuillets très grandes ($> 0,4$ nm contre 0,335 pour le graphite) et rarement empilées, le nombre de feuillets empilés n'excédant pas quatre (Rouzaud *et al.*, 2005, Derenne *et al.*, 2005 ; Garvie et Buseck, 2006 ; Rémusat *et al.*, 2008 ; Le Guillou *et al.*, 2012). Suivant le type pétrologique des chondrites, la structure de cette MOI s'améliore : la taille des feuillets polyaromatiques augmente ainsi que le nombre de feuillets par empilement tandis que la proportion de feuillets non empilés et les espacements interfeuillets diminuent (Bonal *et al.*, 2006, 2007 ; Rémusat *et al.*, 2008, 2011 ; Quirico *et al.*, 2009, 2011 ; Le Guillou *et al.*, 2011 ; Piani *et al.*, 2012). Cette évolution structurale correspond à une carbonisation telle que nous l'avons définie précédemment, et non d'une graphitisation (comme certains auteurs l'écrivent abusivement), car, dans le domaine de métamorphisme étudié, aucun développement d'ordre tripériodique n'a été mis en évidence. Dans la chondrite à enstatite 'Sahara 97096" (Piani *et al.*, 2012), des phases réellement graphitisées ont été observées; celles-ci semblent être en relation systématique avec la présence de fer. Cette observation, extrêmement importante, conforte l'hypothèse que nous avons faite d'une graphitisation catalysée par le fer. Les observations de McCoy *et al.* (2006) dans la météorite GRA95209 (intermédiaire entre une acapulcoïte et une lodranite) montrent du carbone fortement cristallisé dans une veine riche en métal. Ce qui suggère qu'un tel mécanisme ait pu être à l'œuvre dans les A-L.

La structure de la matière organique est sensible à l'histoire thermique de la roche mère. Quirico *et al.* (2003, 2006, 2009, 2011) ont montré la sensibilité de la structure de la matière organique de chondrites ordinaires à leur histoire thermique. La structure de cette matière organique a été déterminée par microspectrométrie Raman et la nanostructure par microscopie électronique en transmission.

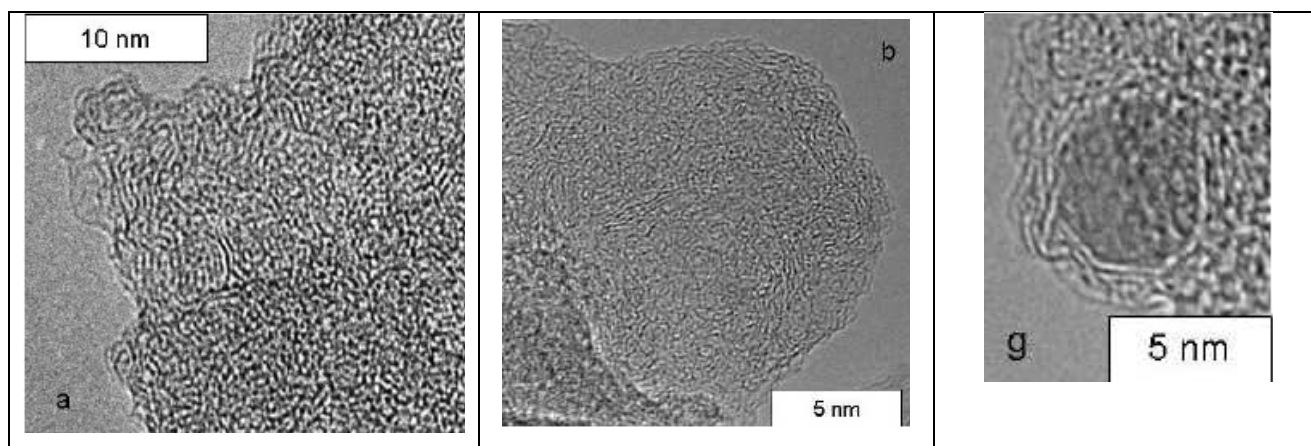


Figure II-20 : Images de MET de la MOI d'Orgueil. Les deux premières images représentent des feuillets polyaromatiques courts et mal empilés, représentatifs de la MOI. La troisième image représente des sulfures de fer (et de nickel) recouverts de plusieurs plans de graphène continus. (Le Guillou, 2009)

Les spectres Raman de la MOI des chondrites de type CO ou CV ont enregistré une amélioration de l'organisation structurale due au métamorphisme thermique. En reportant la largeur de la bande de défauts D en fonction du rapport I_D/I_G , Bonal *et al.*, 2006, 2007, ont pu classer une série de météorites (CO, CV, UOC) en fonction d'une maturation croissante sous l'effet du métamorphisme thermique.

Ces analyses ont été comparées au degré de métamorphisme, subi par la chondrite, basé sur la pétrographie. Ainsi Bonal *et al.* (2006) ont montré que la structure de la matière organique peut être corrélée à des indicateurs du métamorphisme indépendants (la pétrographie : le degré de cristallisation de la matrice, l'hétérogénéité chimique des olivines (exemple : teneur en FeO), la composition de la matrice et des phases métalliques (Sears *et al.*, 1980, 1982) ; la phase P3 des gaz rares primordiaux). La maturité (voir glossaire) trace le degré de métamorphisme et suggère un contrôle par la température de pic de métamorphisme. (Figure II-20)

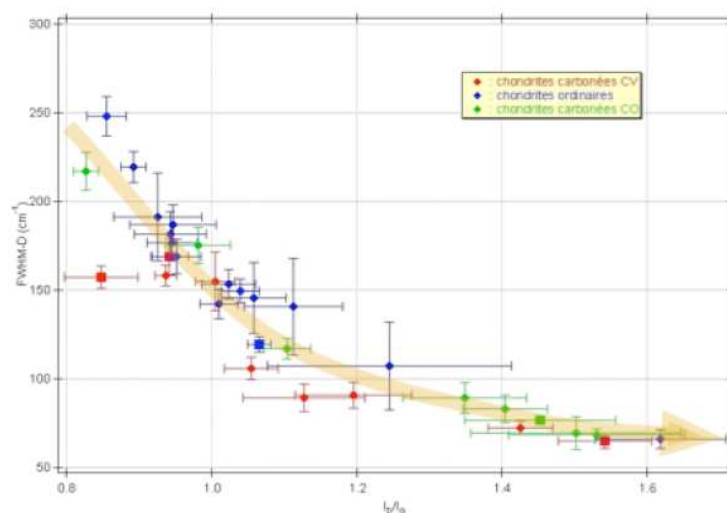


Figure II-21 : Evolution métamorphique de trois séries de chondrites primitives, représentée dans un diagramme traçant le rapport des intensités des bandes D et G en fonction de la largeur de la bande D. Ce sont les meilleurs traceurs spectraux sur cette gamme de maturité. La flèche indique un degré de métamorphisme croissant (d'après Bonal *et al.*, 2006 ; Quirico 2011)

Il est à noter que même pour les MOI structuralement les plus évoluées, la bande de défauts restant très forte, elles restent très éloignées du graphite. Par ailleurs, la croissance du rapport I_D/I_G avec le métamorphisme thermique indique que ces MO ont subi une carbonisation croissante, sans entrer dans le domaine de la graphitisation *stricto sensu* pour lequel le rapport I_D/I_G est décroissant au fur et à mesure que la taille des cristallites augmente (Tuinstra et Koenig, 1970, Ferrari et Robertson, 2000 ; Rouzaud *et al.*, 2012).

Les grains présolaires carbonés (graphite, diamant, carbure de silicium) ont été découverts dans les météorites primitives au milieu des années 1980 grâce aux gaz rares (Lewis *et al.*, 1987 pour les nanodiamants et Zinner *et al.*, 1987 pour les SiC), et plus récemment dans certaines poussières cosmiques (Messenger *et al.*, 2002). Les grains présolaires ont été incorporés dans les chondrites de toute classe chimique où ils sont présents dans la matrice fine en quantités minimales et ils contiennent des gaz rares présolaires. Au sein d'une classe chimique, leur abondance reflète principalement le degré de métamorphisme subi par la météorite (Huss, 1990; Alexander *et al.*, 1990; Huss and Lewis, 1994a-b). Ces grains de tailles micro- ou nanométriques se sont probablement formés par condensation dans les éjectas des étoiles évoluées du milieu interstellaire et dans les éjectas d'explosions stellaires. Leur origine stellaire est démontrée par leurs compositions isotopiques, qui sont très différentes de celles du système solaire.

Des grains de carbone, décrits comme étant du graphite par microscopie optique, ont aussi été observés dans le métal de chondrites ordinaires (Ramdohr, 1973 ; McKinley *et al.*, 1981 ; Scott *et al.*, 1988 ; Brearley, 1990 ; Mostefaoui *et al.*, 1994a, 2000), carbonées (Mostefaoui *et al.*, 2000) ou à enstatite (Keil, 1968) ou de météorites de fer (El Goresy, 1965 ; Ramdohr, 1973). Par exemple, dans le métal de Bishunpur, des inclusions de graphite sont présentes sous deux formes : soit très petites ($<1\mu\text{m}$) soit plus grosses ($>20\mu\text{m}$ de diamètre) et de morphologie sphérulitique (El Goresy, 1965) ou bien sous forme de veine ($1\text{-}2\mu\text{m}$ de longueur) le long des joints de grains. Mostefaoui *et al.* (2000) pensent que le graphite est présent dans les grains de métal les moins réduits (riches en Co et pauvres en Cr, P, et Si) et qu'il est absent dans les grains les plus réduits, ce qui témoigne du rôle réducteur du carbone au moment de la formation des chondres. L'absence de graphite dans les grains de métal les plus réduits indique qu'il a été probablement complètement consommé pour la réduction des éléments Fe, Cr, P, et Si.

Dans la météorite Abee, une chondrite à enstatite (EH4), Remusat *et al.* (2012) ont observé deux types de matière carbonée : des « lamelles » de graphite et de la matière organique. Les grains de graphite ont été observés en association avec de l'enstatite et des sulfures. En revanche, la matière organique est très fortement désordonnée et est incluse dans la matrice silicatée.

Cependant, comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, le corps parent des Acapulcoïtes – Lodranites est loin d'avoir été soumis aux pressions requises dans le métamorphisme terrestre pour la formation du graphite. En ce qui concerne les chocs, des résultats expérimentaux récents montrent que soit ils sont de faible intensité et conduisent à des déstructurations (comme on l'observe dans le cas de graphite choqué mécaniquement), soit ils sont violents et c'est alors du

diamant qui est formé et non du graphite (Le Guillou *et al.*, 2010).

Le corps parent des acapulcoïtes – lodranites a subi des températures ne dépassant pas les 1200°C. De plus, McCoy *et al.* (2006) ont observé par MET le carbone de la lodranite GRA95209 et ils ont obtenu un diagramme de diffraction correspondant à du graphite. Comment dans de telles conditions, du graphite a-t-il pu se former ? L'étude de la composition isotopique de ces carbones peut aider à répondre à cette question.

3.2.2. La composition isotopique

▪ Des météorites, de la MOI et des autres carbones extraterrestres :

Les premières études de la composition isotopique du carbone et de l'hydrogène sur des chondrites carbonées furent réalisées en 1954 par Boato. Dans les années 80, la composition isotopique de H, C et N de la MOI a été étudiée (Kolodny *et al.*, 1980 ; Robert et Epstein, 1982 ; Kerridge, 1983). Les analyses isotopiques ont montré un enrichissement en isotopes lourds par rapport à la matière organique terrestre (Robert et Epstein, 1982 ; Yang et Epstein, 1983 ; Alexander *et al.*, 1998). Ces auteurs ont proposé l'origine interstellaire de la matière organique.

La matière organique insoluble (MOI) des météorites présente toujours de forts enrichissements en D par rapport aux valeurs terrestres (Robert et Epstein, 1982). Les valeurs globales sont comprises entre 650‰ et 5600‰ selon le type de météorite. Ce fort enrichissement a été interprété comme hérité de processus interstellaires (Yang et Epstein, 1983) se produisant dans des environnements froids et irradiés comme les nuages moléculaires denses (Sandford *et al.*, 2001) où des réactions ions/molécules ou gaz/grains peuvent se produire. De plus, la MOI est isotopiquement hétérogène, comme démontré par de récentes études isotopiques de l'hydrogène (Wang *et al.*, 2005 ; Remusat *et al.*, 2006) aussi bien que par des observations de grains enrichis en D (ou hotspots) sur des images de microsonde ionique NanoSIMS (Messenger *et al.*, 2000 ; Aléon *et al.*, 2001 ; Busemann *et al.*, 2006 ; Remusat *et al.*, 2009).

De nombreuses études s'intéressent à la composition isotopique de la MOI des chondrites afin de contraindre leur origine et les mécanismes de leur formation. Actuellement, l'origine de cette MOI fait débat, certains pensent qu'elle provient du milieu circum-solaire (Remusat *et al.*, 2007) ou du milieu interstellaire dense (Busemann *et al.*, 2006). La notion de précurseur commun de cette MOI à toutes les météorites est aussi soulevée (Alexander, 2007 ; Quirico *et al.*, 2009). Enfin l'évolution de la MOI peut être influencé par les processus se produisant sur le corps parent (altération hydrothermale et métamorphisme thermique) (Hanon *et al.*, 1998 ; Yabuta *et al.*, 2007 ;

Quirico *et al.*, 2009 ; Alexander *et al.*, 2010 ; Remusat *et al.*, 2010).

Alexander *et al.* (2007) ont fait une étude générale de la composition isotopique en carbone et en azote de la matière organique insoluble des chondrites. Chaque groupe de chondrites a sa propre signature isotopique. Le $\delta^{13}\text{C}$ est compris entre -27 ‰ et -4 ‰ et le $\delta^{15}\text{N}$ est compris entre -47 ‰ et +417 ‰.

Les grains de carbure de silicium (SiC) présolaires présentent de très grandes variations isotopiques du carbone dont le rapport $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ est compris entre 1 et 10^4 ($-1000 < \delta^{13}\text{C} < 88.10^3$ ‰) et de l'azote dont le rapport $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ est compris entre 4 et 2.10^4 ($-990 < \delta^{15}\text{N} < 70.10^3$ ‰) (Zinner, 2003). Les SiC présolaires auraient pour origine les étoiles à carbone (Iben et Renzini, 1983). Les graphites présolaires quant à eux, ont la même variation isotopique en C que les SiC présolaires mais présentent une composition isotopique en N assez stable, avec un rapport $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ proche de 300 avec quelques excès en ^{15}N allant jusqu'à un rapport $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ de 20 ($\delta^{15}\text{N} \sim 3500$ ‰) (Zinner, 1998a). Certains grains de graphite présolaires ont la même signature que les condensats des étoiles AGB (Asymptotic Giant Branch) (Carbone lourd et azote léger) et d'autres de supernovae. Les diamants présolaires ont une composition isotopique en C correspondant à la moyenne des diamants ayant une valeur solaire. L'azote montre un appauvrissement du ^{15}N de 343 ‰, mais l'azote léger isotopiquement est produit par le cycle CN de toutes les étoiles. Des études récentes ont montré que le rapport isotopique de l'azote de Jupiter est similaire à celui des nanodiamants (Owen *et al.*, 2001).

Dans les chondrites primitives, et en particulier dans Bishunpur (chondrite ordinaire LL3.1), les grains de carbone dans le métal ont une composition isotopique en carbone qui varie entre -64 et -25 ‰ et une composition en azote aux alentours de 0. Alors que les veines, dans Khohar (chondrite ordinaire L3.6), présentent un $\delta^{13}\text{C}$ proche de -31 ‰ un $\delta^{15}\text{N}$ est compris entre 460 et 1135 ‰ (Mostefaoui *et al.*, 2000). La variation de la composition isotopique du C dans les grains de carbone de Bishunpur, qui peut aller jusqu'à 25 ‰ à l'intérieur d'un même grain de métal indiquent que les inclusions de carbone dans le métal ont différentes origines, mais non interstellaires. L'enrichissement en ^{15}N du graphite dans les veines de choc dans Khohar est une première identification d'une phase porteuse de l'anomalie d'azote, et de l'association à un choc. La relation entre $\delta^{15}\text{N}$ et la concentration en azote semble indiquer un mélange isotopique de deux réservoirs différents.

Dans la météorite Abee, les deux phases carbonées observées (graphite et matière organique très désordonnée) ont des signatures isotopiques en carbone et hydrogène distinctes (Remusat *et al.*,

2012). Le graphite est fortement enrichi en ^{13}C en comparaison à la MOI pour être le résultat du métamorphisme thermique ou pour être organique, et les auteurs pensent que ce graphite a été formé par précipitation d'un fluide enrichi en carbone dans un liquide magmatique. Alors que la MOI serait originaire de différent réservoir de la matrice et de clastes enrichis en métal d'Abee.

- Des réservoirs planétologiques (Soleil, comètes, Jupiter) et des gaz proto- et inter-stellaires :

Marty *et al.* (2010, 2011) ont mesuré les compositions élémentaire et isotopique de l'azote du Soleil à partir du vent solaire échantillonné par la mission Genesis. Ainsi, l'azote du vent solaire a un rapport $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ égal à $2.268 \pm 0.028 \times 10^{-3}$ ($\delta^{15}\text{N} = -383 \pm 8 \text{ ‰}$). En 2007, Meibom *et al.* ont mesuré la composition isotopique en azote [$^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = (2,356 \pm 0,018) \times 10^{-3}$] et en carbone [$^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = (11,25 \pm 0,08) \times 10^{-3}$] d'une osbornite (TiN) d'un CAI de la chondrite carbonée Isheyevo. Sa minéralogie et sa pétrographie indiquent que cette osbornite s'est formée par condensation gaz-solide dans une région à haute température ($\sim 2000\text{K}$) de la nébuleuse solaire. Ces compositions isotopiques sont représentatives du Soleil et donc de la nébuleuse solaire. Ces conclusions sont en accord avec les déterminations spectroscopiques du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de la photosphère solaire (Kallenbach, 2003 ; Wiens *et al.*, 2004) et de la mesure du rapport $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ par la sonde Galileo de l'atmosphère de Jupiter (Owen *et al.*, 2001), laquelle représente le second réservoir d'azote du système solaire.

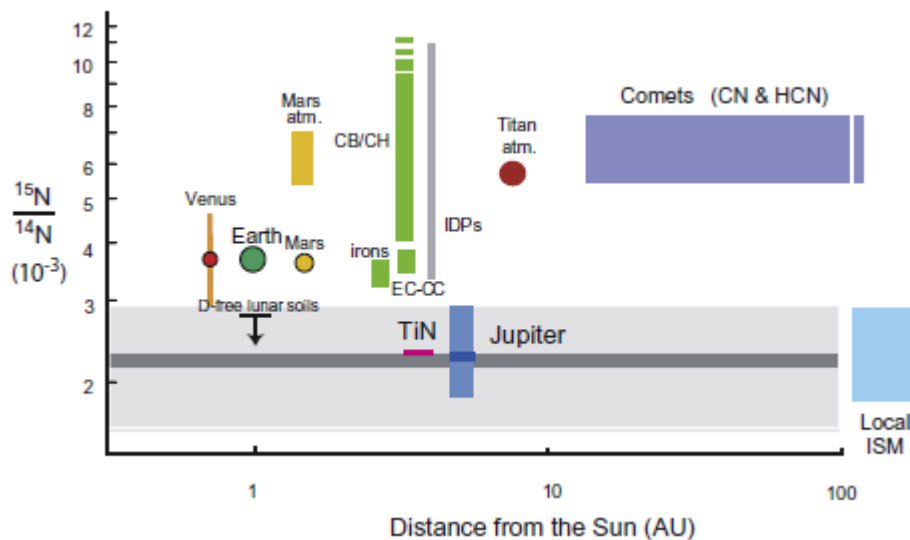


Figure II-22 : Variations de l'isotope de l'azote au sein des réservoirs du système solaire en fonction de la distance au Soleil. (Marty *et al.*, 2010)

Aléon (2010) a comparé la composition isotopique en azote et en hydrogène de molécules organiques provenant de chondrites primitives, de particules de poussière interplanétaires (IDPs), et

des comètes C/1995 O1 (Hale-Bopp) et 81P/Wild2. Il a ainsi montré que la matière organique météoritique et cométaire contient trois composants différents d'origines différentes. Deux composants ont un excès en ^{15}N et ont probablement été formés dans le disque protoplanétaire solaire et le troisième est appauvri en ^{15}N et a probablement été hérité du cœur dense présolaire.

▪ Des acapulcoïtes – lodranites :

Les carbones des acapulcoïtes - lodranites présentent une diversité de composition isotopique en carbone et en azote. Sturgeon et Marti (1991) ont mesuré la composition isotopique de l'azote global de la météorite Acapulco par spectrométrie de masse. Ils ont observé deux signatures distinctes de l'azote qui suggèrent que l'azote n'est pas équilibré. La première signature, sous un palier à 1000°C, $\delta^{15}\text{N} = 8,9 \pm 1,2 \text{ ‰}$, est du même ordre de grandeur que celle observée dans les chondrites. La seconde a une signature de $\delta^{15}\text{N} \leq -110,5 \pm 14,0 \text{ ‰}$ au dessus du palier à 1000°C, ce qui est en dehors de la gamme de l'azote global des météorites. Kim *et al.* (1992) ont montré un déséquilibre isotopique en azote significatif entre le métal ($-142 \text{ ‰} < \delta^{15}\text{N} < -35 \text{ ‰}$) et le silicate ($0 \text{ ‰} < \delta^{15}\text{N} < +14 \text{ ‰}$). Grady *et al.* (1993) ont mesuré dans Lodran un $\delta^{13}\text{C}$ compris entre -25 ‰ à un palier de 600°C et -12 ‰ à un palier de 1200°C. Soit une valeur moyenne totale de $\sim -23 \text{ ‰}$. Ils ont aussi mesuré deux valeurs extrêmes de $\delta^{15}\text{N}$ pour Acapulco, +10 ‰ et -120 ‰.

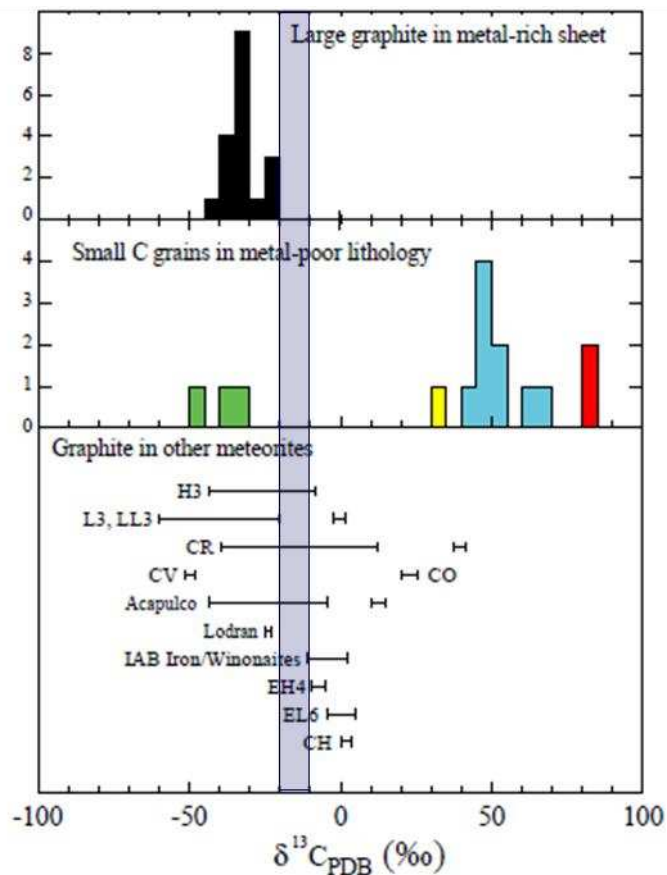


Figure II-23 : Composition isotopique en carbone des carbonés de la météorite GRA95209 (dans les larges grains de graphite dans un grain riche en métal et dans les petits grains de carbone dans un grain pauvre en métal). Le rectangle bleu foncé correspond à la gamme de la MOI. Ces mesures ont été comparées à celles des chondrites EH, EL et CH mesurées par combustion des échantillons totaux (Grady *et al.*, 1986 ; Grady et Pillinger, 1990) et à celles d'autres météorites mesurées par SIMS sur des grains de « graphite » individuels (El Goresy *et al.*, 1995 ; Mostefaoui *et al.*, 1997 – 2000 ; Zipfel *et al.*, 1997).

El Goresy *et al.* (1995, 2005) attribuent ces variations isotopiques à des « graphites » issus d'au moins trois sources préaccréationnelles différentes avec des signatures isotopiques en carbone et en azote distinctes. Ils distinguent un premier réservoir avec du carbone lourd, représenté par le graphite dans les silicates ($\delta^{13}\text{C} = 14,3 \pm 2,4 \text{ ‰}$ et $\delta^{15}\text{N} = -103,4 \pm 10,9 \text{ ‰}$), un second réservoir constitué de carbone et d'azote légers isotopiquement ($\delta^{13}\text{C} = -17 \text{ à } -23 \text{ ‰}$ et $\delta^{15}\text{N} = -141 \text{ à } -159 \text{ ‰}$), caractéristique généralement trouvée dans les métaux et un troisième réservoir caractérisé par une composition isotopique du carbone et de l'azote proche de celle supposée pour les silicates ($\delta^{13}\text{C} = -5 \text{ ‰}$ et $\delta^{15}\text{N} = -50 \text{ ‰}$).

McCoy *et al.* (2006) ont étudié la lodranite GRA95209 et ont mesuré un $\delta^{13}\text{C}$ compris entre -50 et +80 ‰.

4. CONCLUSION

De cette synthèse, il ressort que le carbone peut évoluer différemment suivant les conditions du milieu (métamorphisme thermique auquel s'ajoute la présence de catalyseurs métalliques comme dans le cas des météorites en début de différenciation) et la nature du précurseur. Cependant dans les acapulcoïtes – lodranites, du graphite a été observé (cependant au vu des caractérisations données par MEB et microscopie optique, il n'est pas complètement sûr qu'il s'agisse de « vrai » graphite, cristallographiquement parlant). De plus, les conditions rencontrées sur ces corps-parents semblent insuffisantes pour expliquer une graphitisation complète. Ainsi, les températures subies sur le corps parent des A-L semblent trop basses ($< 1200^{\circ}\text{C}$) et les pressions trop faibles (voir la partie bibliographique sur la graphitisation précédente). Tout ceci renforce l'éventualité d'une graphitisation catalysée, le catalyseur le plus probable étant le fer.

La caractérisation des structures et des nanostructures de ces carbones, par microspectrométrie Raman et microscopie électronique en transmission respectivement, est requise pour comprendre leur mode de formation et notamment cette hypothèse de graphitisation catalysée par le fer. Nous espérons pouvoir identifier le précurseur en mesurant la composition isotopique en carbone et en azote de ces carbones. Pour essayer de contraindre les conditions de leur formation, des analogues expérimentaux seront réalisés : du fer et des carbones (des cokes de saccharose), représentatifs des MOI initiales, seront mélangés dans des proportions analogues à celles des A-L et chauffés à des températures correspondant à celles évaluées dans ces corps-parent.

Chapitre 3

Échantillons et méthodes de caractérisation

Chapitre 3 Échantillons et méthodes de caractérisation

Au cours de cette thèse, nous avons étudié des échantillons naturels et expérimentaux. Nous nous sommes focalisés sur les matériaux carbonés. Ils sont en effet caractérisés par une organisation multi-échelle (structure, texture, nanostructure) qui est l’empreinte de la nature du précurseur chimique et du métamorphisme *sensu lato* (température, pression, cinétique...) subie par le corps parent. La caractérisation de l'organisation et de la composition chimique de ces carbones naturels et anthropiques nécessite l'utilisation de techniques analytiques pertinentes et complémentaires. La confrontation des données ainsi acquises nous permettront d'émettre des hypothèses crédibles sur la formation de ces carbones et, de là, remonter à l'histoire du corps-parent. Au cours de cette thèse, les échantillons naturels et expérimentaux ont été caractérisés en couplant systématiquement la microscopie électronique en transmission (MET) avec la microspectrométrie Raman et la spectrométrie de masse par émission d'ions secondaires (SIMS).

1. MICROSPECTROMETRIE RAMAN

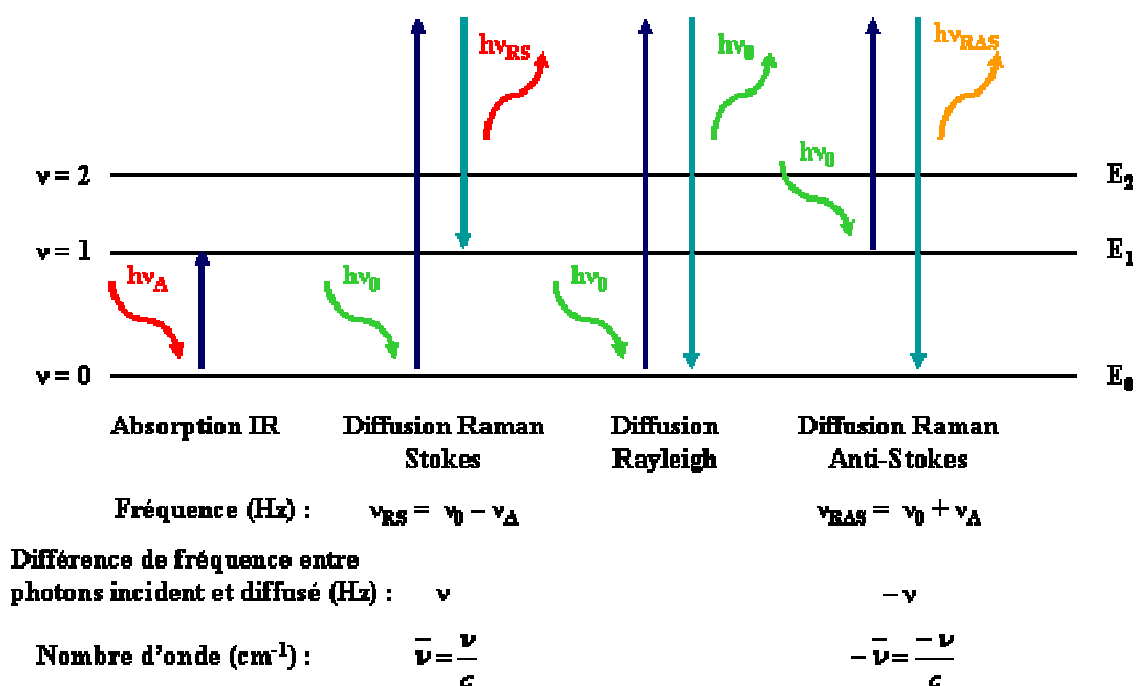
1.1. Principe

La microspectrométrie Raman est une méthode non destructive de spectroscopie vibrationnelle permettant d'identifier des édifices atomiques au sein de phases qu'elles soient cristallines ou amorphes, d'observer et de caractériser l'état vibrationnel d'une molécule polarisable d'un matériau.

Un faisceau de lumière monochromatique (produit par un laser continu) est focalisé sur l'échantillon à analyser. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction plus faible est diffusée. Une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique) alors qu'une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence, c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique).

La figure III-1 illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie $h\nu$, où h est la constante de Planck et ν la fréquence. Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence $\nu_0 + \nu$, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes. L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque ν augmente car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de

Boltzmann. C'est pourquoi en diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, plus intenses.



ν_0 est la fréquence de la source monochromatique excitatrice du spectre

Figure III-1 : Processus mis en jeu en microspectrométrie Raman.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé, c'est-à-dire en fonction de la différence de fréquence entre celle de la raie excitatrice et celles des raies de diffusion, exprimée en cm⁻¹. Si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde (ou Raman shift). Plus simplement, la mesure de l'intensité du rayonnement diffusé conduit à un spectre, empreinte structurale du composé étudié, dans lequel la fréquence des bandes est reliée aux énergies de vibration des liaisons atomiques.

Un spectromètre Raman est composé de différentes parties (Figure III-2). Tout d'abord, le laser fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue. Dans de travail, nous utilisons le laser vert, à la longueur d'onde 514,5 nm. Le faisceau passe ensuite par un polariseur placé à l'entrée du microscope, fixant la polarisation incidente. Nous utilisons une polarisation circulaire car le graphite étant un matériau anisotrope (orienté), la polarisation circulaire permettra de moyenner les différentes contributions. La lentille objectif focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, *via* l'objectif approprié (ici, $\times 50$), puis "récupère" les photons diffusés vers le spectromètre. Le processus Raman étant peu intense, un filtre holographique (filtre passe-haut) de

type « edge » est utilisé pour séparer le signal d'intérêt du signal Rayleigh beaucoup plus intense. Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente (ou trou confocal) permettant de localiser spatialement la lumière. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique dispersant les photons selon leur longueur d'onde. Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur. Nous utilisons ici le réseau holographique 1800 traits par mm. Un détecteur CCD (Charge Coupled Device) est utilisé, il s'agit d'un détecteur multi-canal permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé.

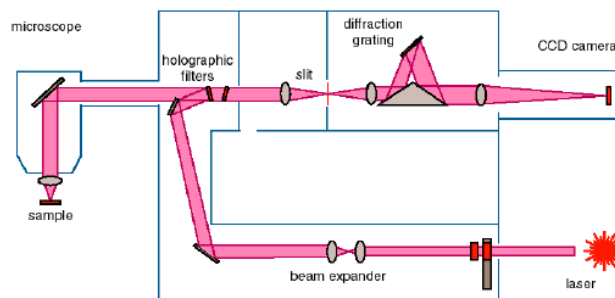


Figure III-24 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière. Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (Figure III-3) :

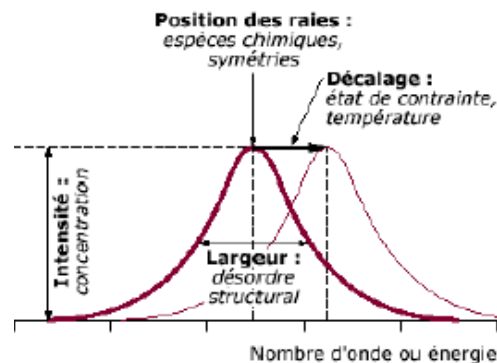


Figure III-3 : Caractéristiques d'un spectre Raman

- la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon
- la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température de mesure.

1.2. Procédure analytique



Figure III-4 : Microspectromètre Raman Renishaw InVia

La microspectrométrie Raman a été réalisée sur des sections polies de météorites ou d'analogues expérimentaux, ou sur des grains et des poudres dans le cas des carbones expérimentaux.

Un microspectromètre Raman Renishaw InVia a été utilisé (Figure III-4). Il est équipé d'un laser Argon Spectra Physics d'une puissance de 20 mW (longueur d'onde : 514 nm), d'un microscope Leica avec des objectifs différents ($\times 5$, 20, 50, 100), de deux réseaux dispersifs 1800 traits/mm (résolution / pixel : $1,5 \text{ cm}^{-1}$) et 3000 traits /mm (résolution / pixel : $0,4 \text{ cm}^{-1}$) pour le laser Argon, d'un détecteur CCD Renishaw refroidi par effet Peltier, et d'une platine motorisée XYZ pour la réalisation de cartographies. Pour nos caractérisations, l'objectif "courte distance" $\times 50$ et le réseau dispersif de 1800 traits /mm ont été utilisés. Nous pouvons ainsi acquérir des spectres entre 100 et 4000 cm^{-1} .

Les analyses ponctuelles et les cartographies sont réalisées avec 10% de la puissance laser (10% de 22mW soit 2mW) pour ne pas endommager les échantillons. En effet, si une puissance plus forte est utilisée, l'échantillon est chauffé et risque de disparaître par combustion (Beyssac *et al.*, 2002 ; Quirico *et al.*, 2009 ; Ammar *et al.*, 2011). Nous utilisons la polarité circulaire afin de moyenner les polarités normales et orthogonales. Les spectres sont accumulés trois fois trente secondes entre 1000 et 2000 cm^{-1} pour les carbones et entre 100 et 2000 cm^{-1} pour les carbures de fer. Pour les cartographies, la zone à cartographier est définie par un rectangle ($100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}$) et un pas de déplacement d'un point d'analyse à l'autre (1 à 2 μm en général, c'est à dire de l'ordre de la résolution du microscope). Les conditions d'acquisition sont les mêmes que pour les analyses ponctuelles.

1.3. Analyse spectrale des carbones

Dans les spectres Raman du premier ordre, le carbone est caractérisé par deux bandes principales D1 et G, et deux bandes D2 et D3 apparaissant généralement seulement sous forme d'épaulements (Figure III-6) (Tuinstra et Koenig, 1970 ; Wopenka et Pasteris, 1993; Ferrari et Robertson, 2000).

La bande G est attribuée au mode de symétrie E_{2g} , qui correspond aux mouvements relatifs des atomes de carbone de type sp^2 localisés soit dans des cycles soit dans des chaînes oléfiniques. La bande D est attribuée à un mode de symétrie A_{1g} des cycles aromatiques par Ferrari and Robertson (2000) (Figure III-5).



Figure III-5 : Modes de symétrie des bandes Raman du 1er ordre G (à gauche) et D (à droite) des carbones (Ferrari et Robertson, 2000).

La bande D1 centrée à 1350 cm^{-1} caractérise la taille des cristallites, la bande D2 centrée à 1620 cm^{-1} reflète la distribution des distances inter-feuillets et la bande D3 centrée à 1500 cm^{-1} peut être attribuée à défauts locaux comme des carbones sp^3 dans des structures sp^2 (Rouzaud *et al.*, 1993 ; Sadesky *et al.*, 2005, Bernard *et al.*, 2010, Larouche *et al.*, 2010).

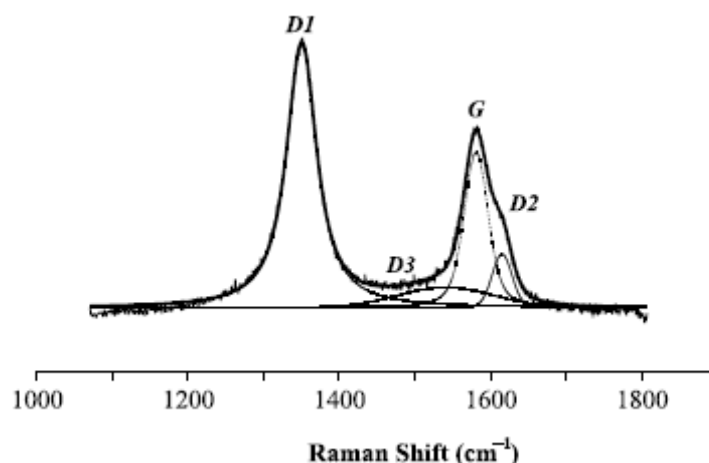


Figure III-6 : Décomposition d'un spectre du carbone en 4 bandes (la bande G du graphite et 3 bandes de défaut) adoptée pour ce travail (Beyssac et al, 2002). L'abscisse correspond au nombre d'onde (en cm^{-1} , nommé Raman Shift sur les spectres) et l'ordonnée au nombre de coups (sans dimension, nommé Counts sur les spectres).

Au cours de cette thèse, nous avons rencontré trois types de carbone : le graphite, le carbone

désordonné et le carbone amorphe. Nous pouvons aisément les distinguer les uns des autres grâce à la microspectrométrie Raman (Figure III-7).

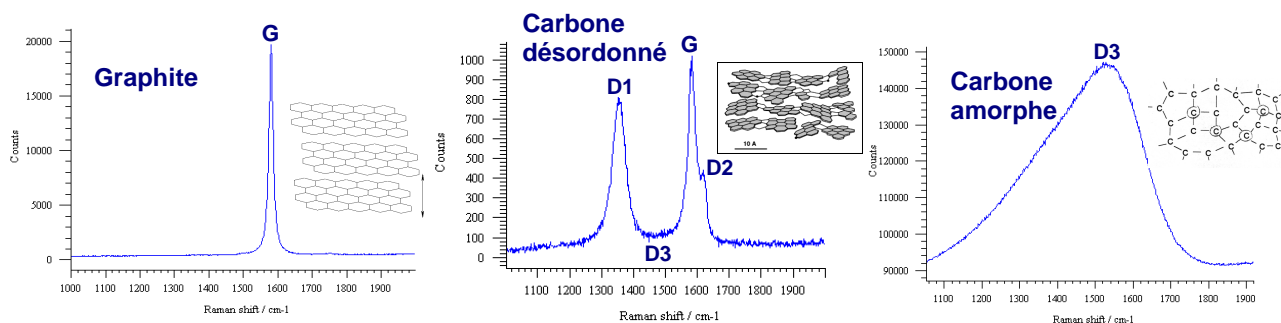


Figure III-7 : Spectres Raman des différents types de carbone rencontrés au cours de ce travail. Le premier spectre correspond au graphite, le second au carbone désordonné et le dernier au carbone amorphe.

Le graphite a une bande G fine centrée à 1581 cm^{-1} . La largeur à mi-hauteur du graphite est inférieure à 20 cm^{-1} ($\sim 14\text{ cm}^{-1}$ pour un graphite de référence : le HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite)). Les carbones désordonnés sont caractérisés par des bandes de défauts plus ou moins intenses et larges. La bande D2 est définie comme étant un épaulement sur la bande G, et est centrée à 1620 cm^{-1} . La bande D3 correspond au décalage entre les bandes D1 et G avec la ligne de base. Et le carbone amorphe a une bande large et dissymétrique centrée à 1500 cm^{-1} .

Pour décomposer les spectres, le logiciel Wire 2.0, logiciel du Raman du constructeur Renishaw, est utilisé. Pour chaque spectre, la même procédure est utilisée : tout d'abord une ligne de base est définie (droite passant par tous les minima d'intensité qui sont ramenés à une ordonnée de 0), puis chaque bande est ajustée par une courbe mixte gaussienne/lorentzienne (fonction de Voigt). Pour la bande G, la position du maximum de la raie est bornée entre 1570 et 1590 cm^{-1} , pour la bande D₁ les bornes sont 1330 et 1360 cm^{-1} , pour la bande D₂ 1590 et 1630 cm^{-1} et enfin la position du maximum de la bande D₃ est bornée entre 1490 et 1510 cm^{-1} . Nous obtenons ainsi la hauteur, la largeur, le centre et l'aire de chaque bande.

Diverses études (Wang *et al.*, 1989 ; Pasteris, 1989 ; Mostefaoui *et al.*, 2000 ; Perraki *et al.*, 2006 ; Ammar et Rouzaud, 2011 ; Ammar *et al.*, 2011) ont mis en évidence que l'intensité des bandes de défaut du carbone est sensible à l'état de surface à analyser. Ces auteurs attribuent ce problème à la préparation de l'échantillon, comme le polissage, qui se traduit par une augmentation des bandes de défauts. Cette augmentation conduit à une mauvaise interprétation de la caractérisation de la structure, avec une conséquence importante sur l'estimation du degré d'ordre

du carbone analysé. En effet, l'intensité des bandes de défaut étant alors plus forte, le rapport I_D/I_G habituellement utilisé pour estimer le degré de graphitisation est alors surestimé et le carbone analysé est alors considéré comme plus désordonné que le même carbone exempt de polissage. Nous avons montré (Ammar et Rouzaud, 2011 ; Ammar *et al.*, 2011) que l'effet de polissage peut être soustrait en prenant la variation de la largeur à mi-hauteur de la bande du graphite G et non les rapports d'intensités I_D/I_G pour estimer le degré d'ordre. La figure III-8 montre bien cette différence. En effet, pour un même échantillon, plus il a été poli finement (tailles de grains de diamant décroissantes (6-3-1 μm)) et plus le rapport I_D/I_G augmente (déplacement vers la droite des points représentatifs figurés par des cercles bleus) alors que la largeur à mi-hauteur de la bande G reste pratiquement constant. Ainsi, il est préférable de prendre la largeur à mi-hauteur pour caractériser le degré de graphitisation d'un carbone surtout s'il a été préalablement poli.

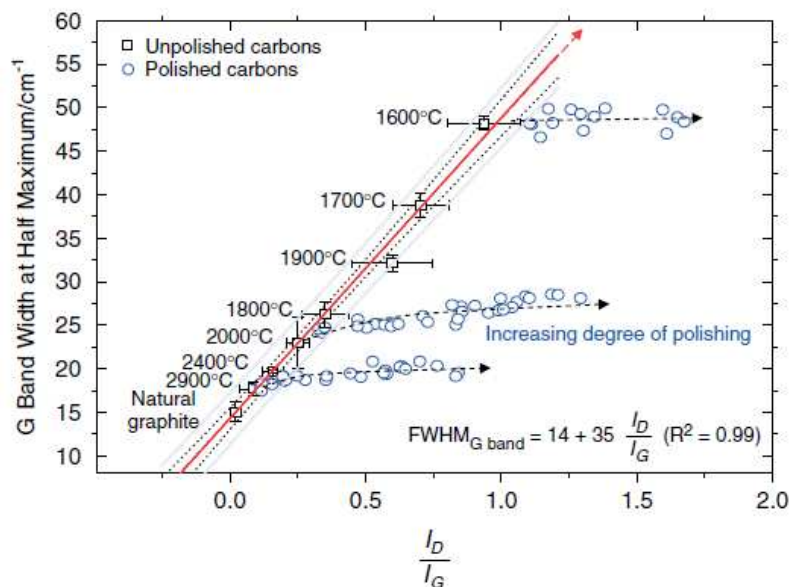


Figure III-8 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction du rapport des intensités de la REVOIR bande D relatif à la bande G, de séries de carbones étant de plus en plus graphitisés (dû à l'augmentation de la température de traitement). (Ammar et Rouzaud, 2011)

Pour observer et repérer facilement les phases carbonées contenues dans les acapulcoïtes – lodranites, des sections polies ont été utilisées. Les plages de carbones sont repérées grâce au microscope optique du spectromètre Raman, ce qui permet de confirmer la nature carbonée du grain et d'évaluer rapidement son degré de graphitisation. Les cartographies ont été réalisées en ajustant chaque spectre acquis par rapport à un spectre de référence. Elles sont représentées en fonction de la variation de la largeur à mi-hauteur de la bande G pour éviter les artefacts dus au polissage (Figure 9).

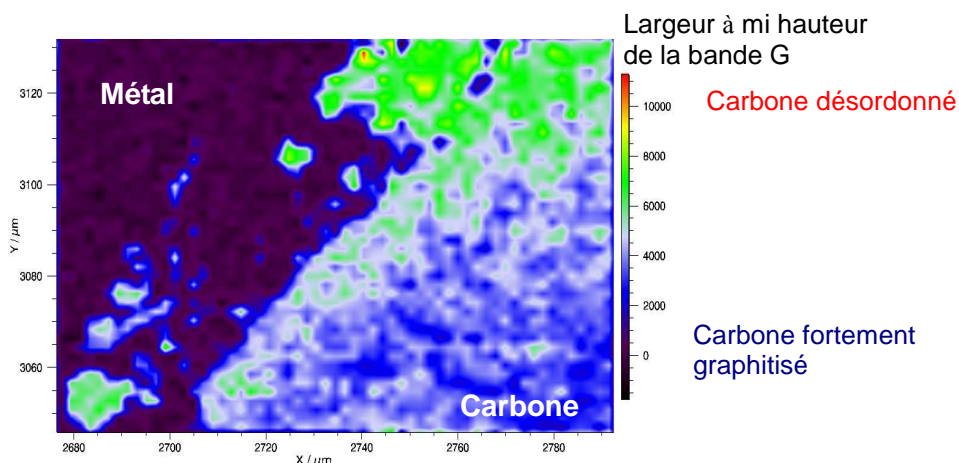


Figure III-9 : Cartographie Raman d'un grain de carbone inclus dans du métal, montrant la variation de la largeur à mi-hauteur de la bande G. Les fausses couleurs, allant du bleu au rouge, permettent de visualiser un degré d'organisation (de "graphitisation") décroissant depuis un carbone fortement graphitisé jusqu'à un carbone désordonné.

2. SPECTROMETRIE DE MASSE PAR EMISSION D'IONS SECONDAIRES ("SIMS" POUR "SECONDARY IONS MASS SPECTROMETRY")

2.1. Principe

Nous avons utilisé la sonde ionique IMS 4F du département des Géosciences de l'Université Montpellier 2. La sonde ionique permet de mesurer, à l'échelle microscopique, les concentrations et les compositions isotopiques de quasiment tous les éléments connus.

La Spectrométrie de Masse par émission d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique de surface. Elle est basée sur la détection d'ions secondaires arrachés à un échantillon sous l'effet d'un bombardement d'ions incidents dits primaires. L'impact d'un ion ou d'une molécule possédant une énergie de quelques keV produit l'émission de rayonnements et de particules de différentes natures : des photons, des électrons secondaires, des particules neutres (atomes et molécules), des ions secondaires positifs et négatifs caractéristiques de l'échantillon. Ces derniers sont extraits et analysés. Ils ne représentent toutefois qu'une petite fraction des particules émises, d'où la nécessité d'étalonner l'appareil avec des standards de compositions chimique et isotopique connues.

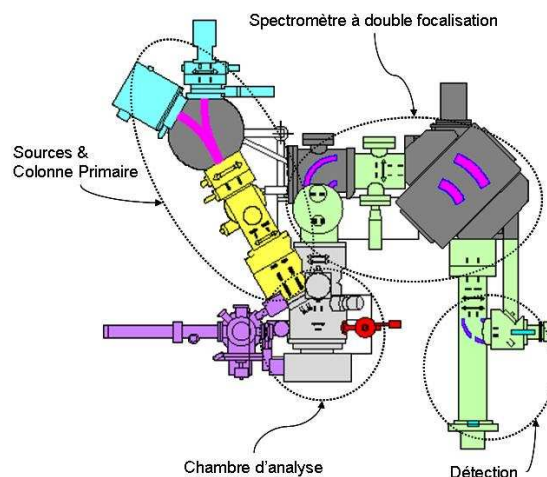
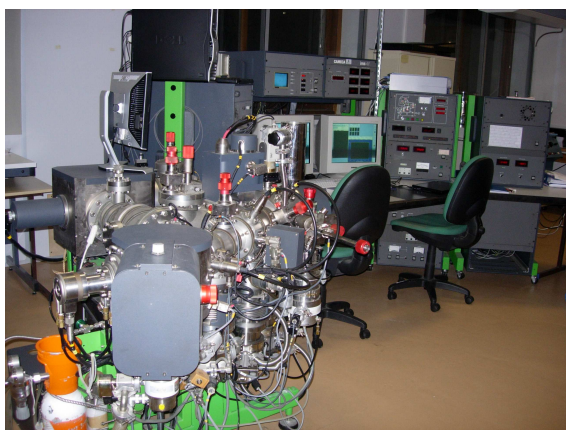


Figure III-10 : Schéma de la sonde ionique IMS 4f

Pour l'analyse des éléments donnant majoritairement des ions négatifs (cas du C et du N dans cette étude) des ions Cs^+ sont produits dans la source à partir d'une pastille de carbonate ou de chromate de Cs. Dans le cas contraire on utilise couramment un faisceau d'ions O_2^- produit à partir d'un gaz. Ces ions sont accélérés dans la colonne primaire et focalisés sur la zone de l'échantillon à analyser. Les ions primaires interagissent avec la surface de l'échantillon où des cascades de collisions se produisent entre les ions primaires et les atomes des premières couches atomiques. La surface est pulvérisée sous l'impact et émet une partie des éléments qui la constitue sous forme d'ions (ionisation) appelés ions secondaires. Ces derniers sont accélérés par un champ électrique vers la partie spectromètre de masse de la machine. Dans le secteur électrostatique, les ions secondaires vont être séparés en fonction de leur énergie initiale. Puis ils passent dans le secteur magnétique où ils seront séparés en fonction de leur masse. Les ions ainsi sélectionnés sont dirigés soit sur un écran fluorescent (mode imagerie, résolution de l'ordre du micromètre), soit sur un système de comptage (mode analyse); celui-ci peut être un multiplicateur d'électrons ou une cage de Faraday selon la dynamique de comptage (Figure III-10).

L'amplitude de l'arrachement et de l'ionisation dépend des forces de liaison des atomes de l'échantillon et est donc caractéristique de chaque élément ou isotope et de la nature (structure et composition chimique) de la cible. Il dépend aussi des conditions de mesures (intensité et taille du faisceau primaire, ouverture des diaphragmes et réglages des lentilles). Il nécessite de garder des conditions de mesure les plus reproductibles possibles. Il n'existe pas de modèle physique satisfaisant permettant de quantifier précisément cet effet. Ce fractionnement instrumental empêche donc la détermination de valeurs absolues. L'utilisation de standards permet néanmoins d'atteindre des justesses satisfaisantes. C'est pourquoi à chaque séance l'effet instrumental est calibré par des

mesures de standards de compositions les plus proches possibles de celle de l'échantillon dans des conditions de mesure similaires et constantes. Cet effet instrumental est appelé fractionnement de masse instrumental ou IMF (Instrumental Mass Fractionation) pour les isotopes et facteur de sensibilité relative ou RSF (Relative Sensitivity Factor) pour les concentrations. Cependant, des facteurs limitant la précision des mesures persistent, comme l'écart de composition entre le standard et l'échantillon puisque les standards sont rarement complètement identiques à l'échantillon, ou l'aptitude des machines à conserver une bonne transmission à haute résolution de masse. Les échantillons comme les standards doivent être conducteurs pour éviter une accumulation de charges à la surface. Ils sont donc métallisés au carbone ou à l'or préférentiellement lorsqu'ils sont isolants. Leur surface doit être la plus plane possible pour éviter les effets de surface. Ils sont donc soigneusement polis.

2.2.Préparation des standards

Au cours de ma thèse, j'ai préparé deux types de standards : des standards de carbone et des standards de métal.

Pour les standards de carbone, une poudre de graphite USGS24, du graphite dit "en feuillets" appelé GF1, de la poudre d'anthracite et un kérogène de type III (précurseur ligno-cellulosique et analogue de la MOI) sont utilisés (Tableau III-1). Ces standards présentent une gamme de composition isotopique moyenne du carbone de 20 ‰ (-6 à -27 ‰) qui englobe ainsi la gamme de composition de la MOI, ainsi que des teneurs en azote très différentes (de 20 ppm à 1,33 ‰). Les poudres sont pressées en pastilles puis sont déposées sur des feuilles d'indium. Ces feuilles d'indium ont été préalablement collées sur les compartiments du porte-échantillons à l'aide d'un scotch de carbone qui facilitera la conduction. Une fois les échantillons déposés, le porte-échantillons est mis sous presse pour permettre aux pastilles et au graphite en feuillets d'adhérer à la feuille d'indium (Figure III-11).

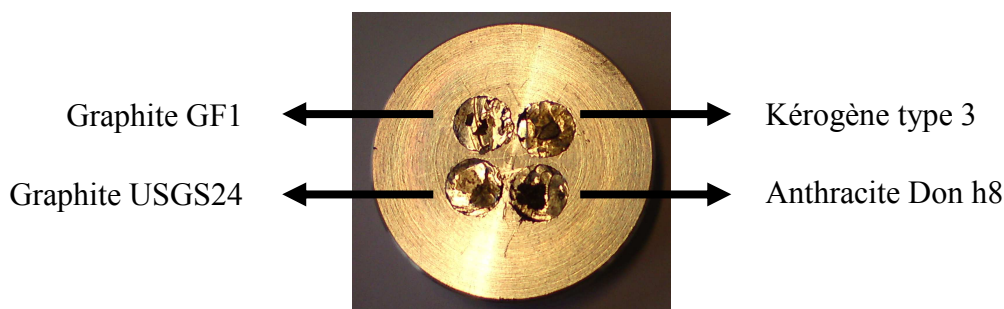


Figure 11 : Photographie du porte échantillon contenant quatre standards de carbone qui ont été pressés sur une feuille d'indium. Ces standards sont de natures (graphite en poudre, graphite en feuillets, anthracite et kérogène de type III) et de compositions isotopiques en carbone et azote différentes.

Tableau III-1 : Caractéristiques des standards de carbone

NOM	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	C (at%)	N (ppm)
Graphite USGS24	-16.05		100	~200*
Graphite en feuillet GF1	-6.81		99.64	20
Anthracite Don h8	-23.75		88.89	1,07 %
Kérogène type III	-27.8	1.2		1,33 %

* estimation par comparaison avec les autres standards

L'un des objectifs initiaux de l'étude isotopique des carbones était d'évaluer les interactions isotopiques entre le carbone et le métal. J'ai préparé des standards de métal et j'ai commencé à développer les protocoles analytiques de mesure de C et de N dans le métal. Mais cette approche n'a pas pu être finalisée faute de temps. Elle aurait pu nous donner des indications supplémentaires sur les conditions de formation des carbones des achondrites primitives. Cette étude pourra être poursuivie après la thèse.

Pour faire des standards de métal, des morceaux de métaux industriels, ayant des teneurs en fer et nickel se rapprochant de celle des météorites et contenant plus ou moins de carbone et d'azote (Tableau III-2), ont été découpés à la scie diamantée puis incorporés dans de la résine et polis avec des disques de polissage en carbure de silicium, en vue de réaliser des standards.

Tableau III-2 : Caractéristiques des échantillons de métal

NOM	Fe (wt%)	Ni (wt%)	C (wt%)	N (wt%)
Stainless Steel 304 ¹	86.60	10.5	0.08	2 880 ppm
Super Invar ²	62-65	31	7.00%	
42 Invar ²	55-58	41-43	<0,1	
45 Permalloy ²	50-60	40-50	<0,08	
Fe 99.5 ²	99.5			
BRGM 53 ³	62	36.03	0.052	
NIST 661 ³	95.60	1.99	0.392	
NIST 1754	99.99			0.0081
NIST1755	99.99			0.01184
NIST1139a	93.07	0.98	0.79	~148 ppm
NIST C1291	87.06	4.34	2.67	

Aimablement fourni par : ¹Naoji Sugiura (Université de Tokyo, Japon), ²Ko Hashizume (Université d'Ozaka, Japon) et ³Michèle Bourot-Denise (MNHN, Paris).

2.3. Procédure analytique des mesures de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{15}\text{N}$ dans le carbone

Les échantillons sont tout d'abord métallisés pour les rendre conducteurs (le métal et les carbones sont en effet inclus dans la matrice silicatée isolante de la météorite). Avant chaque mesure, nous effectuons un décapage de l'échantillon avec le faisceau d'ions (courant de 5nA) et un

balayage de 35µm x 35µm de 5 minutes pour retirer la couche de métallisation (de carbone amorphe ou d'or) sur la zone à analyser, puis nous calibrons le faisceau en centrant les pics (Figure III-12). Les mesures sont réalisées sous un vide de 1.10^{-7} Torr avec un faisceau d'ions d'une intensité d'environ 0.1 nA. Celui-ci est focalisé sur des zones d'un diamètre de 3-5 µm. Le pouvoir séparateur en masse défini comme $\frac{M}{\Delta M}$ (résolution de masse) et fixé à 5000 permet d'éliminer les interférences comme $^{12}\text{CH}^-$ à la masse 13 ou $^{13}\text{C}_2^-$ et $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^-$ aux masses 26 et 27 respectivement. L'interférence limitante étant dans ce cas $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^-$ à la masse 27 qui peut être confondue avec $^{12}\text{C}^{15}\text{N}^-$. Ainsi il y a un risque de superposition des deux signaux d'où la nécessité d'une résolution de masse élevée.

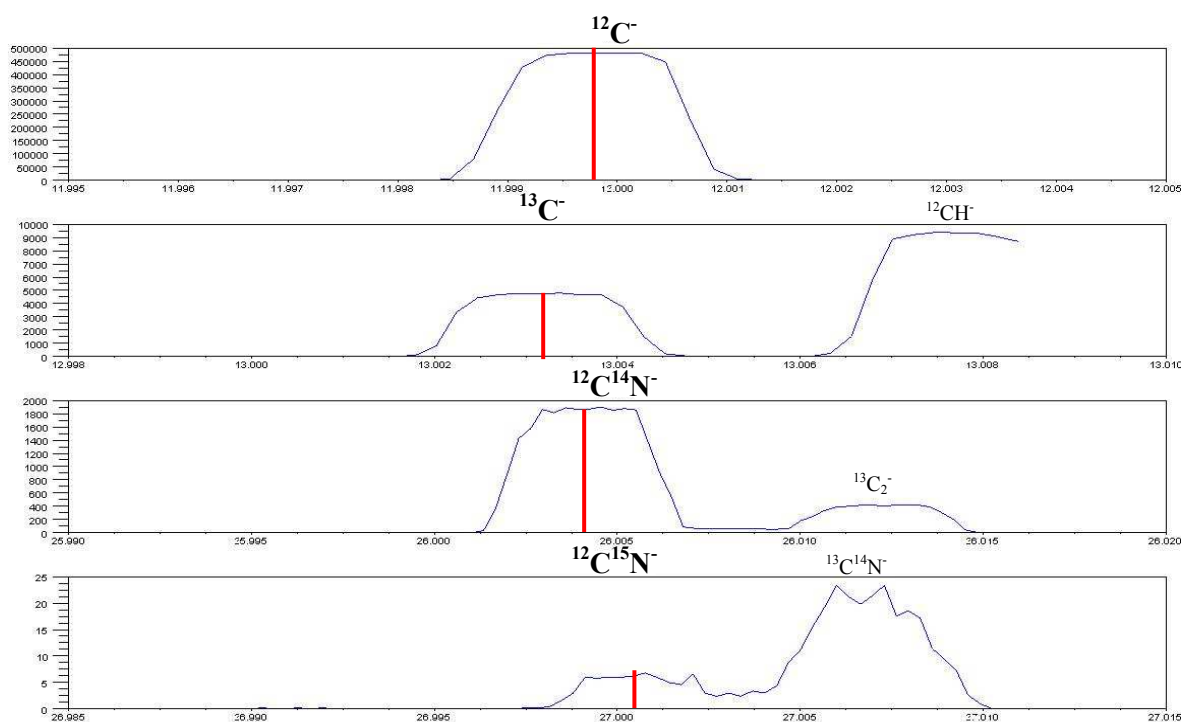


Figure III-12 : Spectre de masse des masses 12, 13, 26 et 27. Les pics aux masses 13 et 26 sont bien séparés. Les pics à la masse 27 (interférence limitante) sont suffisamment séparés lorsque la résolution de masse (largeur à mi-hauteur du pic) atteint 5000. La ligne rouge représente le centre du pic.

Nous avons déterminé la composition isotopique du carbone en mesurant le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Pour l'azote, nous avons mesuré, selon la méthode classique, le rapport $^{12}\text{C}^{15}\text{N}^- / ^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ car l'azote ne s'ionise pas à la masse 14 (McKeegan *et al.* 1985, ElGoresy *et al.* 1995, 2005 ; Aléon *et al.*, 2003) et, pour avoir la concentration d'azote, nous avons donc mesuré le rapport $^{12}\text{C}^- / ^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ (Aléon *et al.* 2003). Pour chaque échantillon, cinq "blocs" de 10 mesures ont été effectués. Pour effectuer une mesure, nous mesurons sur le multiplicateur d'électrons (EM) les masses 12 et 13 pendant 2 s séparées d'un intervalle de pause de 1 s, nous réalisons de nouveau une pause de 2 s puis nous mesurons les masses 26 et 27 pendant 5 s et 10s respectivement, séparées d'une pause de

1 s, puis nous terminons par 2 s de pause et nous passons à la mesure suivante en effectuant le même cycle.

Nous commençons chaque séance par la mesure de standards; nous effectuons en général 3 à 4 mesures sur USGS24. Puis nous passons aux échantillons. Les mesures sont régulièrement vérifiées en repassant régulièrement des standards plusieurs fois durant la séance afin d'éviter des décalages de pics par rapport à la calibration initiale ou lors de l'acquisition de mesures "suspectes" ou encore dès que le faisceau doit être réaligné.

2.4. Développements analytiques réalisés pour la mesure de [C], [N], $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ dans le métal

Pour déterminer les conditions de mesures des isotopes de C et N dans le métal, nous avons utilisé la sonde ionique IMS1270 du département Earth and Space Sciences de l'Université de Californie à Los Angeles (UCLA) en collaboration avec Kevin McKeegan. Les échantillons de métal ont été métallisés à l'or pour éviter toute contamination par du carbone et de l'azote car les teneurs en ces éléments sont basses dans ces échantillons.

Avant chaque mesure, nous effectuons un décapage de 3 minutes dans une fenêtre carrée (raster) de 30 μm de côté. L'intensité du faisceau primaire est de 2 nA. Nous effectuons les mesures à l'aide d'un faisceau de 30 à 40 μm défocalisé. Nous utilisons la source césium (Cs^+). Le diaphragme de champ (FA) est fermé à 3500 μm , la fente d'entrée est à 90 μm et la fente de sortie à 230 μm , ce qui permet d'avoir une résolution de masse de 9000. Nous utilisons le multiplicateur d'électrons pour mesurer les rapports $^{12}\text{C}/^{56}\text{Fe}$, pour la teneur en C, $^{12}\text{C}^{14}\text{N}/^{12}\text{C}$, pour la teneur en N et $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{12}\text{C}^{15}\text{N} / ^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ pour les rapports isotopiques de C et N (Sugiura, 1998). Nous avons ainsi pu établir des droites de calibration pour le carbone mais aussi pour l'azote qui sont en accord avec celles de Sugiura (1998) (Figure III-13). Pour établir des droites de calibration, nous avons reporté sur un même graphique les mesures du rapport C^-/Fe^- en fonction de la teneur en carbone des standards pour la calibration du carbone, et les mesures du rapport CN^-/C^- en fonction de la teneur en azote des standards pour la calibration de l'azote. Ainsi, lorsque nous mesurons le rapport C^-/Fe^- ou CN^-/C^- du métal d'une météorite, nous pourrions en déduire les teneurs en carbone ou en azote respectivement.

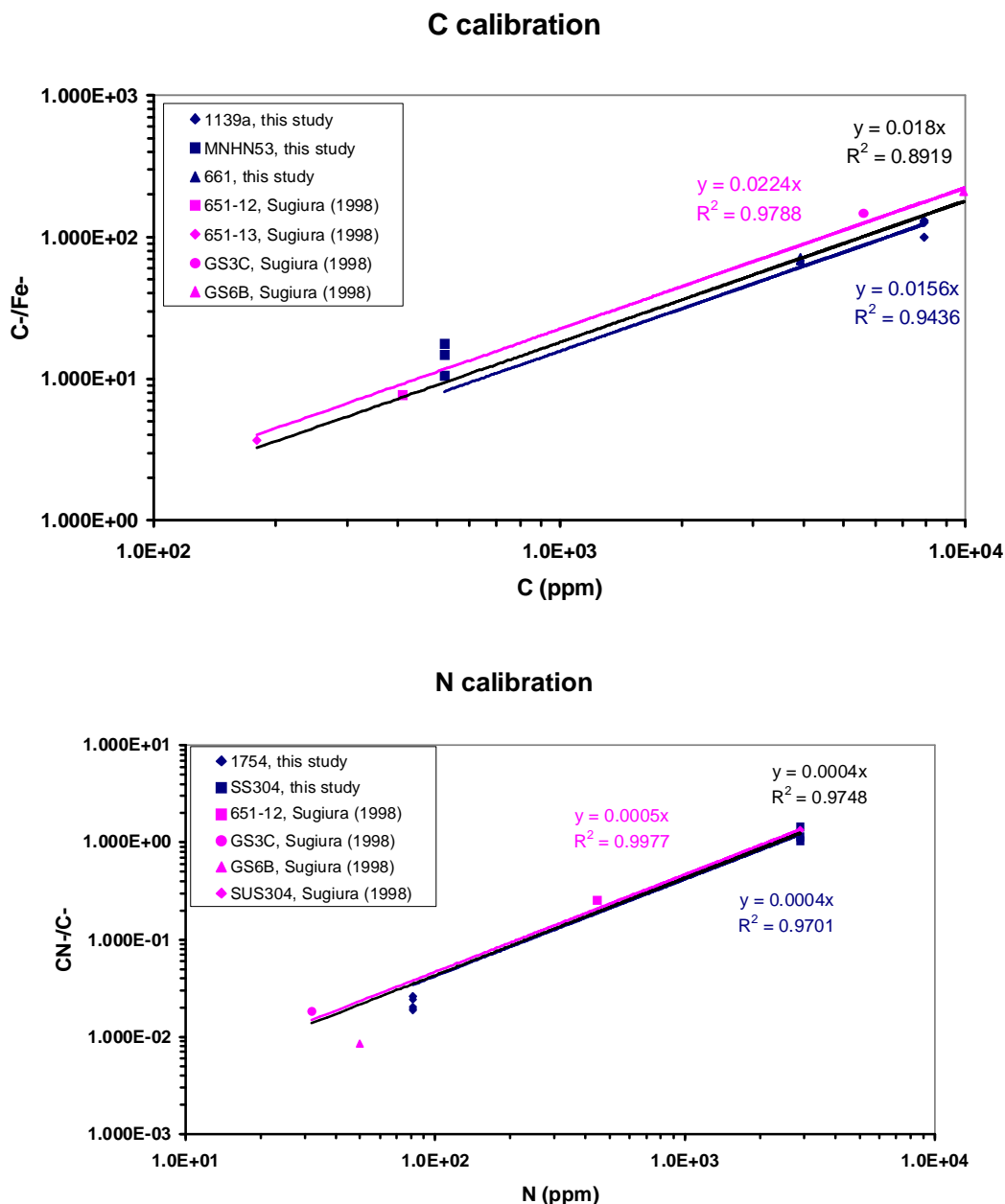


Figure III-13 : Droites de calibration du carbone et de l'azote : en rose Sugiura (1998), en bleu cette étude et en noir la moyenne des deux calibrations

Ces calibrations serviront pour la mesure de la composition isotopique en carbone et en azote du métal où sont inclus les grains de carbone. Mais avant de pouvoir réaliser cette étude, il est nécessaire de déterminer l'homogénéité chimique et isotopique des échantillons de métal afin de les qualifier de standards. En effet, si ces échantillons ne sont pas homogènes, les mesures ne seront pas reproductibles, et les échantillons ne pourront pas servir de standard.

2.5. Effet de la métallisation

Comme nous venons de le voir, pour effectuer des mesures sur un échantillon, ce dernier doit être conducteur. Idéalement, la métallisation à l'or est utilisée, mais nous travaillons sur des échantillons naturels précieux. En effet, les météorites Acapulco et Lodran sont en effet des échantillons de Musée prêtés par le Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris qui doivent pouvoir servir pour d'autres études après la nôtre ; et le Muséum ne possède qu'un nombre limité de sections polies. C'est pourquoi nous avons métallisé les échantillons de météorites au carbone car l'or s'infiltrant dans les joints de grains, il est très difficile à retirer par la suite pour une observation au microscope optique ou électronique effectuée par d'autres utilisateurs.

Nous avons donc préalablement examiné l'effet de la métallisation au carbone (dépôt de 100 nm de carbone amorphe), effet jamais étudié par les études précédentes, sur deux types de carbone : un carbone en grains (poudre compressée d'USGS24) présentant des anfractuosités et un graphite en feuillets (GF1, ne présentant pas de pores au sein des particules lamellaires) (Figure III-14).

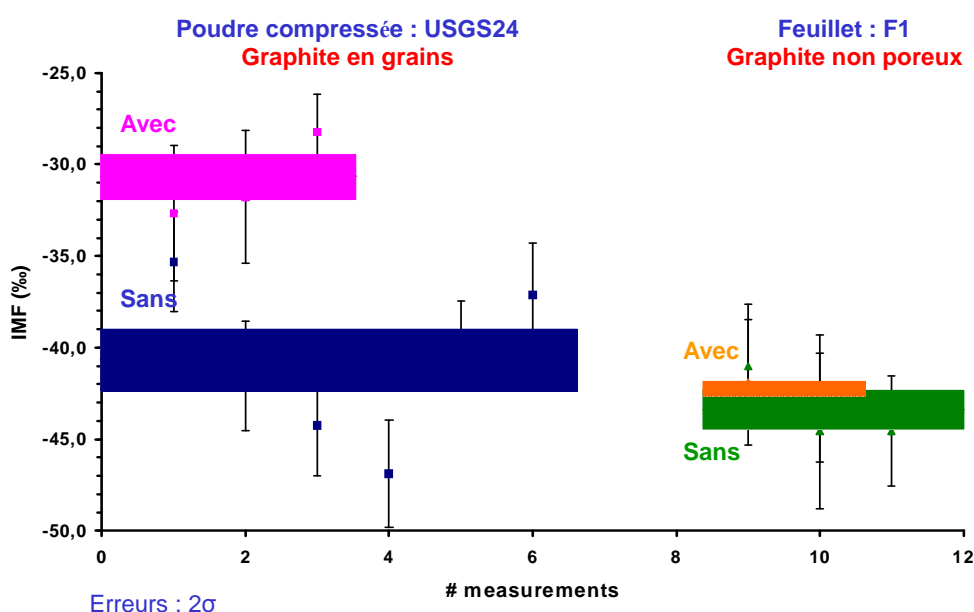


Figure III-14 : Effet de la métallisation au carbone sur un graphite en grains et un graphite en feuillets.
L'ordonnée correspond au fractionnement instrumental. Les rectangles représentent les erreurs sur la moyenne (droite au centre du rectangle) pour chaque groupe de mesures.

Nous observons une variation du $\delta^{13}\text{C}$ mesuré en fonction de la morphologie du graphite. Pour le graphite en grains, nous observons un écart de environ 10 ‰ entre la poudre métallisée et celle non métallisée alors que pour le graphite non poreux, le $\delta^{13}\text{C}$ ne varie pas. Cette variation pourrait donc être due à l'infiltration du carbone amorphe dans les anfractuosités du graphite. Nos

observations par microscopie électronique ont par la suite montré que la porosité des échantillons restait faible par rapport à la poudre compressée et que cet effet pouvait être considéré comme négligeable.

3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

3.1. Principe

3.1.1. Notion de base de la MET

La microscopie électronique consiste à former des images à partir de faisceaux d'électrons ayant interagi avec la matière et focalisés par des lentilles électromagnétiques. Les interactions entre un faisceau incident d'électrons et matière sont schématisées sur la Figure III-15.

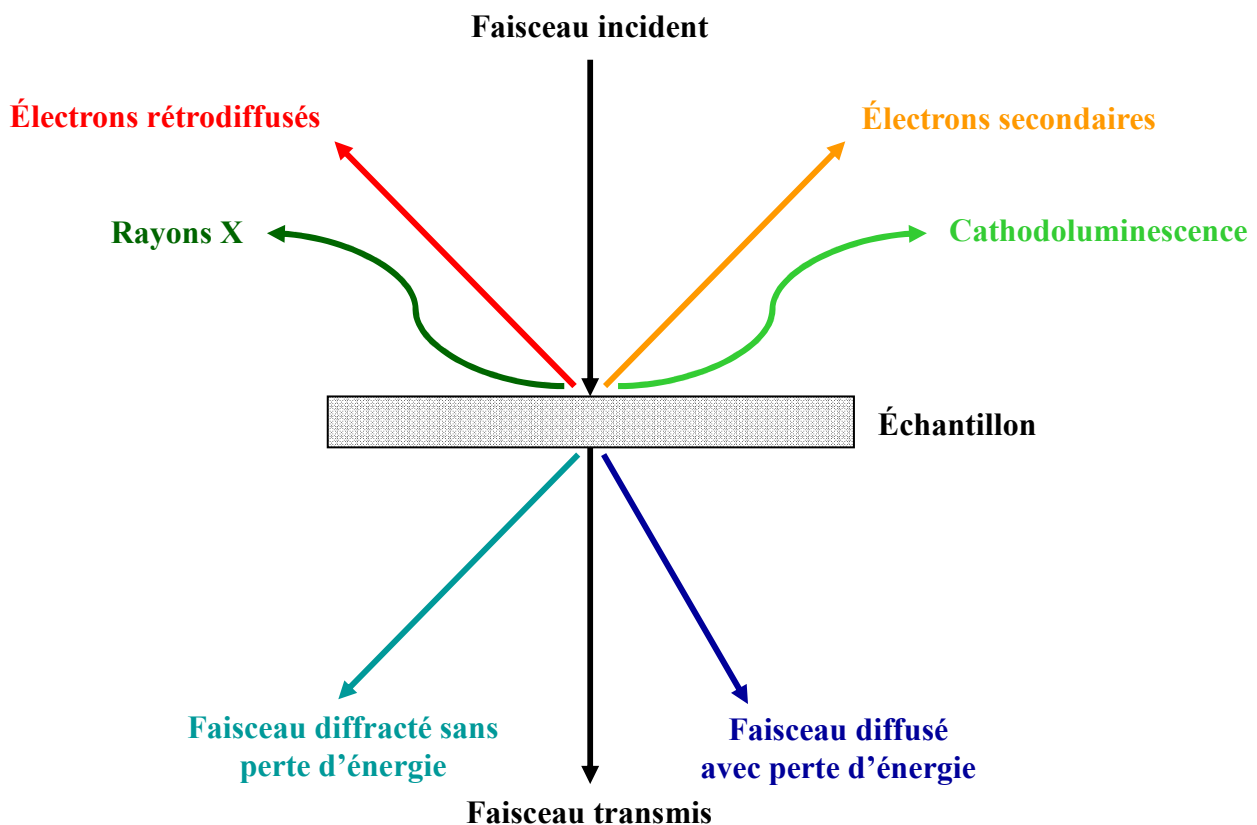


Figure III-15 : Schéma des interactions faisceaux d'électrons – échantillon.

Les interactions électrons-matière conduisent à la formation de plusieurs types de faisceaux :

- des faisceaux d'électrons transmis, diffusés et diffractés (si l'objet est suffisamment mince pour être traversé par les électrons) qui seront utilisés en MET;
- des électrons réfléchis -secondaires et rétrodiffusés- (cas des objets épais) qui serviront à

faire des images en microscopie électronique à balayage (MEB);

- des rayons X dont les énergies sont caractéristiques des éléments excités et qui seront émis sont utilisés pour faire des microanalyses élémentaires (dans le MET ou le MEB);
- des faisceaux de lumière visible issus de phénomènes de cathodoluminescence.

La microscopie électronique à transmission met en œuvre les faisceaux transmis directement (sans perte d'énergie), les faisceaux diffractés de façon élastique (donc sans perte d'énergie), mais aussi les faisceaux diffusés de façon inélastique (donc avec perte d'énergie). Si les objets, qu'ils soient amorphes ou cristallisés sont à l'origine de faisceaux diffusés, seuls les objets possédant des périodicités de rangées ou de plans atomiques donneront des faisceaux diffractés ; l'existence de ces derniers est régie par la *loi de Bragg* : $2d\sin\theta = n\lambda$, où d représente la périodicité, θ l'angle d'incidence (angle formé par le faisceau incident et la normale à la périodicité considérée), λ la longueur d'onde associée aux électrons en mouvement et n l'ordre de la diffraction.

Dans le cas des électrons, la longueur d'onde associée (calculée à l'aide de la *relation de De*

Broglie : $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$) est extrêmement courte : 0,0037 nm et 0,00254 nm pour des

électrons accélérés sous 100 kV et 200 kV respectivement (à comparer avec les longueurs d'onde des rayons X qui sont de l'ordre de 0,1 nm (0,15418 nm pour la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre). Il s'ensuit que les angles de Bragg sont toujours très petits ($<1^\circ$) dans le cas des électrons et que les plans atomiques sous l'angle de Bragg sont pratiquement parallèles au faisceau d'électrons incident.

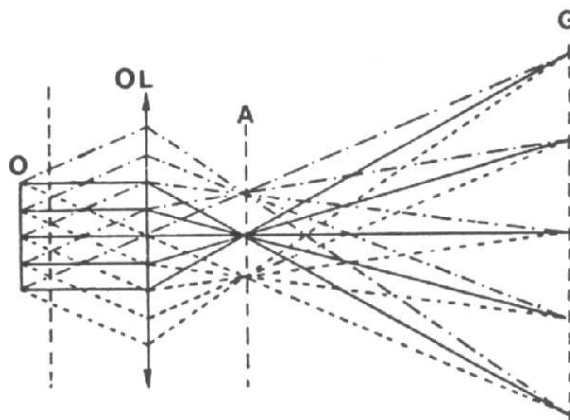


Figure III-16 : Trajet des faisceaux dans une lentille mince : plan focal image (A) et plan image (G)

Grâce aux lois classiques de l'optique géométrique (un faisceau passant par le centre de la lentille n'est pas dévié, un faisceau parallèle à l'axe optique passe par le foyer), il est possible de construire point par point l'image d'un objet placé légèrement en deçà du plan focal arrière de la

lentille (Figure III-16). Celle-ci se forme dans le plan image, souvent appelé « plan de Gauss » (G). Chaque point de l'image correspond à la convergence de tous les faisceaux émis par le point objet correspondant, et donc, dans le cas des électrons, à la réinterférence du faisceau transmis et de tous les faisceaux diffractés. Nous pouvons alors théoriquement observer dans le plan G la projection de la structure atomique de l'objet. Il est remarquable que dans le plan focal, tous les faisceaux émis par l'objet sous un même angle θ convergent ; nous obtenons donc dans ce plan focal, souvent appelé « plan d'Abbe », le diagramme de diffraction électronique de l'objet. La lentille objectif permet donc d'effectuer une double transformée de Fourier : une première permet de passer de l'espace direct de l'objet à une section de l'espace réciproque (le diagramme de diffraction) et une seconde de ce diagramme à l'image. Pouvoir passer directement du diagramme à l'image d'un objet, et réciproquement, est un avantage considérable de la MET par rapport aux rayons X, lesquels ne pouvant être focalisés faute de lentille adéquate.

3.1.2. Structure du MET

La structure globale du MET (Figure III-17) est très semblable à celle d'un microscope optique (MO), puisqu'il comporte successivement une source de lumière (ici un canon à électrons : 1), des lentilles condenseurs (3) pour former une petite image de la source sur l'objet, l'objet lui-même (5), la lentille objectif (6), les plans focal image et objet (8), des lentilles projecteurs (qui jouent le rôle des oculaires du MO, 9) et un écran (10) lequel pouvant être remplacé par des plaques photos, une caméra vidéo ou une caméra CDD. Selon la focale donnée aux projecteurs, on obtiendra sur l'écran soit le diagramme de diffraction, soit des images agrandies de l'objet (de 50 à 1.000.000 fois). Outre la nature de la « lumière » (longueurs d'onde de 0,4 à 0,8 μm pour la lumière visible, 0,002-0,004 nm pour les électrons accélérés sous quelques centaines de kilovolts), ce qui aussi différencie MO et MET, ce sont (1) la nature de leurs lentilles (en verre pour le MO, électromagnétiques pour le MET) et (2) la nécessité pour le MET de maintenir un vide suffisant dans la colonne du microscope pour permettre le libre parcours des électrons. Le vide est assuré par un système de pompes plus ou moins sophistiqué (pompes à palettes, à diffusion, ionique ...).

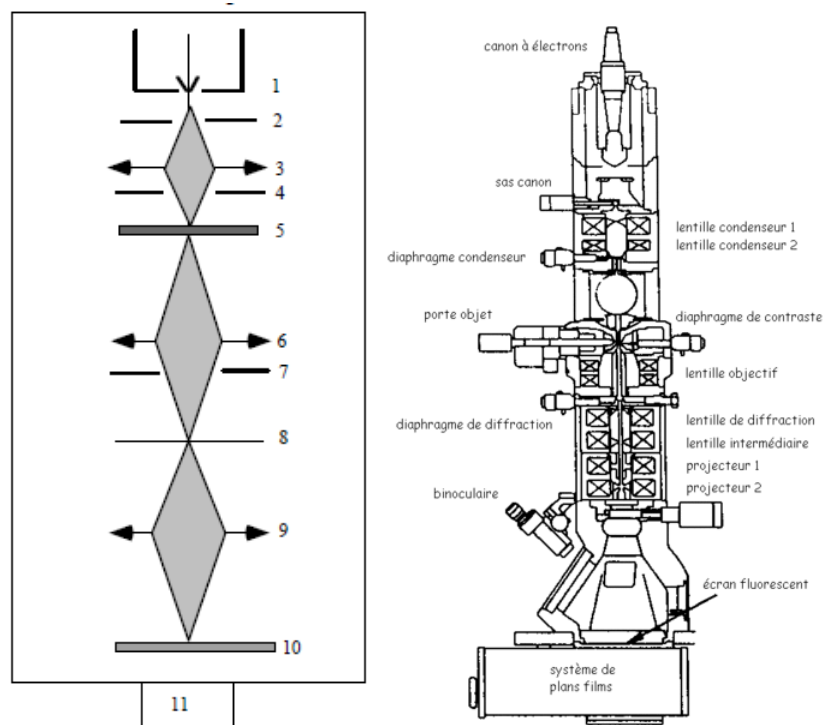


Figure III-17 : Schéma d'un MET. 1: Canon à électron. 2: Anode. 3: Système de condenseurs. 4: Diaphragme condenseur. 5: Objet mince. 6: Objectif. 7: Diaphragme objectif (ou de contraste). 8: Plan image de l'objectif. 9: Lentilles de projection. 10: Ecran fluorescent d'observation. 11: Pompe à vide.

3.1.3. Les différents modes d'imagerie conventionnels

- Mode imagerie en haute résolution (« résolution atomique »)

Du fait de la très petite longueur d'onde et donc de la très grande résolution théorique due à ce mode d'illumination (de l'ordre de λ), et à condition que la lentille soit parfaite, c'est-à-dire qu'elle n'introduise aucune aberration, et donc aucun déphasage aléatoire des faisceaux diffractés, la réinterférence de tous les faisceaux diffractés avec le faisceau incident permet de retrouver la structure atomique de l'objet, ou, du moins, sa projection sur le plan image. Le déphasage porté par chaque faisceau diffracté est en effet porteur d'une information structurale. Malheureusement, les lentilles électromagnétiques sont épaisses et sont caractérisées par une aberration de sphéricité importante : les rayons les plus inclinés sur l'axe optique convergent avant les faisceaux paraxiaux ; il s'ensuit la formation de différences de marche responsables de déphasages empêchant généralement la formation d'une image fiable de la structure de l'objet. Les très récents microscopes dotés de correcteurs d'aberration de sphéricité permettent désormais de visualiser les atomes (ou du moins les colonnes d'atomes). De tels microscopes n'ayant pas été utilisés pour ce travail, ce mode ne sera pas plus développé.

- Mode imagerie en franges de réseau et ses applications aux carbones

Il est toujours possible d'annuler l'effet de l'aberration de sphéricité pour un faisceau diffracté hkl donné en jouant sur la défocalisation Δf de la lentille. Par analogie à la célèbre expérience des « trous d'Young », la réinterférence de ce faisceau diffracté hkl avec le faisceau transmis 000 donne naissance à un système de franges reproduisant l'espacement, l'orientation et l'étendue des plans atomiques responsables du faisceau hkl . La résolution, proportionnelle à Cs , l'aberration de sphéricité, et λ la longueur d'onde, est de 0,1 à 0,15 nm pour les microscopes actuels.

Dans le cas des carbones, ce mode « franges de réseau » est extrêmement utile. En effet, on utilise les faisceaux 002 diffractés sur le plan des empilements de feuillets aromatiques (ou de graphène) pour obtenir des franges dites 002 (mode FR002). On visualise ainsi le profil de ces feuillets et on accède donc directement à la structure et à la nanostructure des carbones. Cette dernière, encore appelée microtexture ou microstructure il y a une dizaine d'années, correspond à l'agencement de feuillets de graphène ou de cristallites de graphite) des échelles nanométriques à micrométriques. Ce mode "frange de réseau" représente un avantage considérable par rapport aux techniques de diffraction et de spectroscopie qui ne donnent accès qu'à des données structurales moyennées, la nanostructure, niveau pertinent de l'organisation multi-échelles des carbones, n'étant généralement pas accessible. Cette visualisation est particulièrement précieuse dans le cas des carbones désordonnés.

Cependant, dans certains cas, ce mode, quelque peu abusivement appelé « haute résolution », y compris par nous-mêmes, n'est pas aisée. C'est le cas des carbones amorphes ou quasi-amorphes ou encore pour la visualisation des distances interplanaires très petites (cas des plans 110 du graphite (0.123 nm) ou 111 du diamant (0.206 nm)). Il faut alors avoir recours à des microscopes récents et parfaitement alignés pour être visualisés (ce qui a été le cas pour ce travail). D'autres modes d'imagerie dit « de moyenne résolution » (fond clair contrasté, fonds noirs) peuvent alors prendre le relais pour visualiser d'autres caractéristiques de l'organisation multi-échelles des matériaux (morphologie, nanostructure).

- Mode imagerie en fond clair contrasté (FCC)

Dans ce mode, l'image est formée à l'aide du seul faisceau transmis 000. Celui-ci est sélectionné au niveau du plan focal à l'aide d'un petit diagramme qui isole le spot 000 correspondant à ce faisceau et empêche les électrons diffusés et diffractés de participer à la formation de l'image (Figure III-18). Dans le cas d'un objet amorphe, seuls des faisceaux diffusés sont transmis. Ils sont d'autant plus intenses que l'objet est épais et/ou constitués d'atomes de numéros atomiques élevés. Le fond est clair car la membrane de carbone support étant amorphe,

elle n'émet aucun électron diffracté et très peu de faisceaux diffusés et quasiment toute l'intensité du faisceau transmis contribue à former l'image.

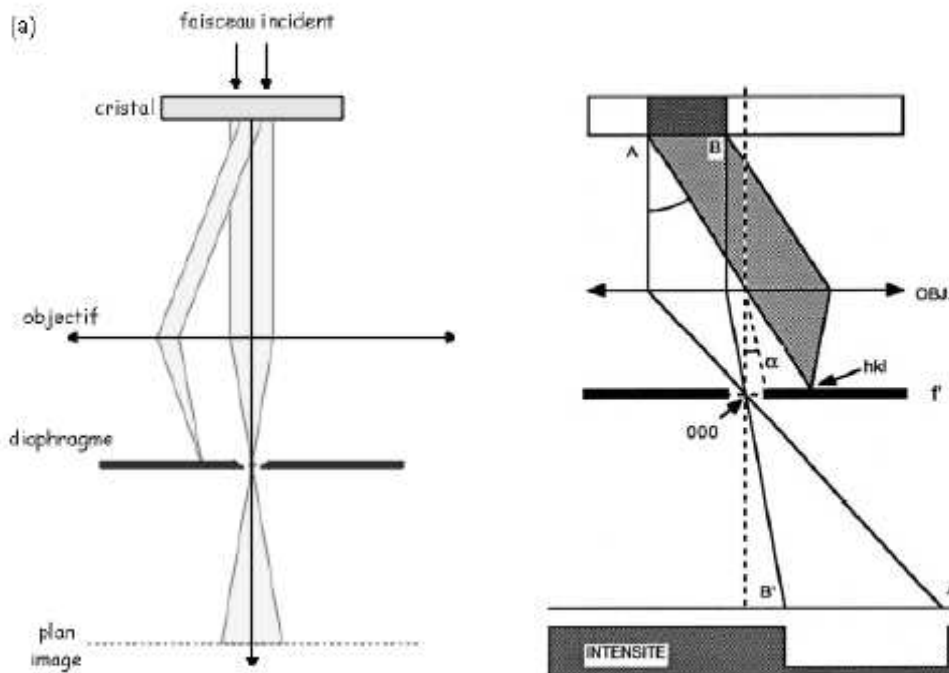


Figure III-18 : Trajet des faisceaux en fond clair contrasté

En fond clair contrasté, ces faisceaux diffusés ne contribuant pas à l'image, un objet amorphe apparaîtra d'autant plus sombre qu'il sera épais (Figure III-18) ; ceci permet de visualiser la morphologie des objets. Dans le cas d'un objet cristallisé, des faisceaux diffractés hkl s'ajoutent aux faisceaux diffusés ; leur élimination provoque une forte augmentation du contraste.

Cependant, l'introduction d'un diaphragme dans le plan focal limite la résolution de l'image. En effet, chaque point de l'image est convolué par le disque d'Airy (transformée de Fourier) du diaphragme. Plus le diaphragme est petit, meilleur est le contraste, mais plus faible est la résolution. Il faut donc trouver un compromis satisfaisant, la résolution étant alors de l'ordre du nanomètre.

▪ Mode imagerie en fond noir (FN)

Au lieu de sélectionner le faisceau transmis 000, c'est un faisceau diffracté qui est sélectionné en isolant une réflexion hkl à l'aide d'un petit diaphragme placé dans le plan focal de la lentille objective (Figure III-19); il est à noter que l'introduction de ce petit diaphragme a mêmes conséquences sur la résolution qu'en mode FCC. Apparaissent alors brillantes sur un fond sombre les régions de l'objet dont les plans sont à la fois sous l'angle de Bragg et dans l'orientation sélectionnée par la position du diaphragme (plans normaux à la direction 000- hkl). Le fond est alors noir car la membrane de carbone support étant amorphe, elle n'émet aucun électron diffracté qui

contribuerait à l'image.

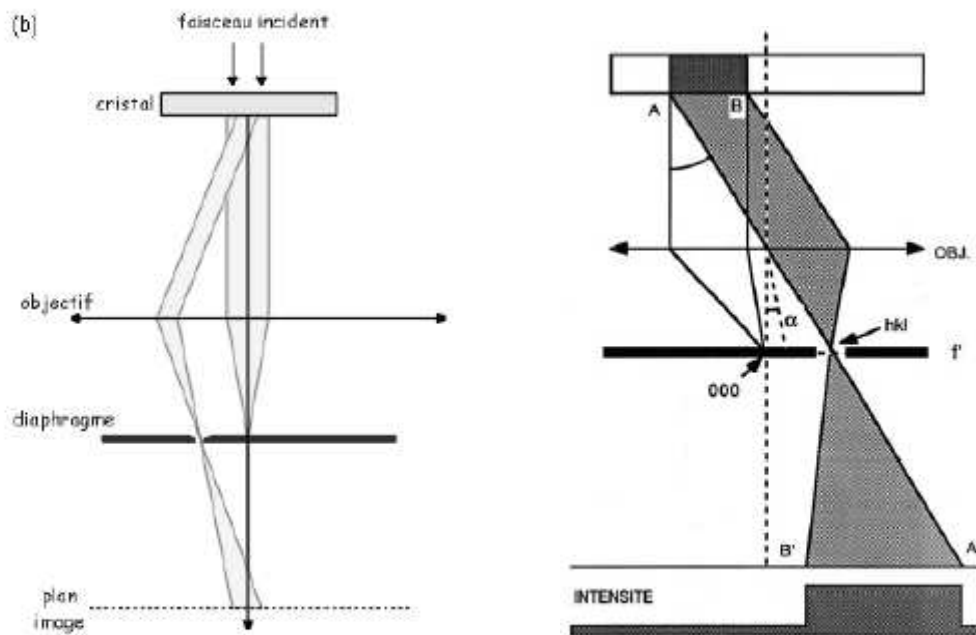


Figure III-19 : Trajet des faisceaux en mode Fond Noir

On peut obtenir autant d'images de fond noir qu'il y a de faisceaux diffractés. Il est ainsi possible d'explorer tout l'espace réciproque et de déterminer, à partir de la position du diaphragme (qui correspond à des images brillantes de portions de l'objet), les valeurs des distances inter-plans d_{hkl} , mais aussi l'orientation de ces plans. Le mode fond noir permet donc d'accéder à des informations structurales, mais aussi à des informations nanostructurales, et ce avec une résolution de l'ordre du nanomètre.

Le mode fond noir a de nombreuses applications. Dans le domaine des carbones désordonnés, on utilise les faisceaux 002 diffractés par les empilements de feuillets polyaromatiques. La comparaison de différentes images de FN002 du même objet (correspondant à différentes orientations des feuillets) permet de remonter à la nanostructure de ces carbones (Rouzaud *et al*, 1989). Les moirés formés par la superposition de cristallites peuvent quant à eux être visualisés en fond noir 11 (Rouzaud *et al*, 1989).

- Mode diffraction électronique à aire sélectionnée

Dans le mode diffraction, les lentilles projecteurs sont focalisées sur le plan focal de la lentille objectif, ce qui permet d'accéder au diagramme de diffraction de l'objet (Figure III-20). Etant donné la petitesse de la longueur d'onde associée aux électrons, la sphère d'Ewald peut être assimilée à un plan au voisinage du spot central, et le diagramme de diffraction correspond à une section quasi-plane de l'espace réciproque de l'objet. Dans le cas d'un cristal « infini », les nœuds

réiproques sont ponctuels et on obtient un diagramme ponctué de monocristal, reflétant la symétrie du réseau cristallin.

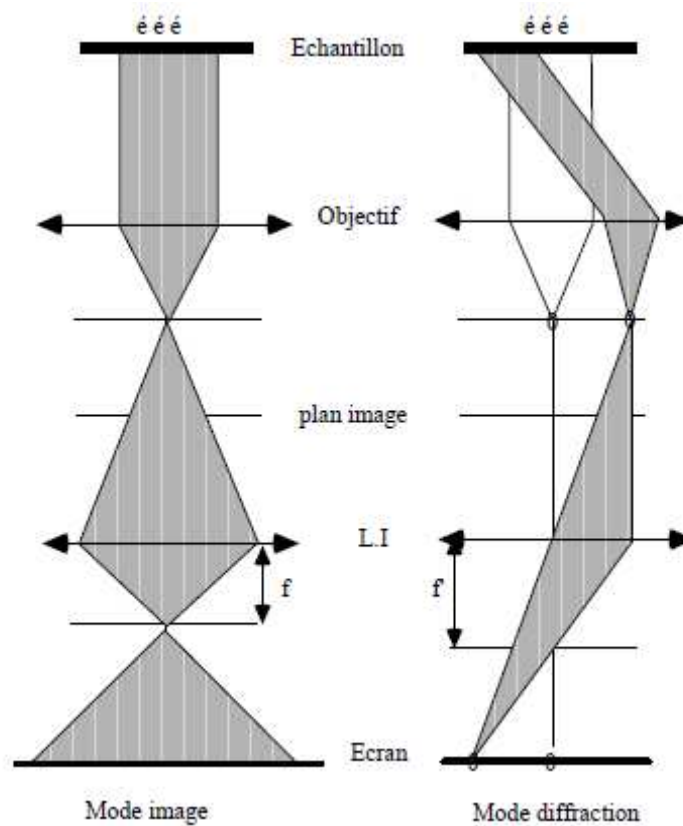


Figure III-20 : Trajet des faisceaux en mode diffraction (à droite) comparé à celui en mode image (rappelé à gauche).

Les objets observés en MET sont généralement de très petite taille (micrométrique, voire nanométrique). Il est possible de les sélectionner à l'aide d'un diaphragme placé dans le plan image de la lentille objectif, d'où le nom de « Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée » (DEAS) donné à ce mode. Si D est le diamètre du diaphragme et M le grandissement de l'image donné par l'objectif, des objets d'une taille D/M peuvent être isolés ; pratiquement des diagrammes peuvent être obtenus sur des objets d'un diamètre de l'ordre du micromètre. Il ne faut pas confondre le mode DEAS avec la microdiffraction, pour laquelle des objets nanométriques sont sélectionnés en diminuant la taille du faisceau incident à l'aide des condenseurs). La seconde conséquence de la petite taille des objets est l'allongement des nœuds réciproques. Dans le cas des carbones désordonnés où les unités structurales de base (USB) peuvent ne comporter que 2 feuillets empilés, les nœuds ponctuels hkl sont remplacés par des lignes réciproques hk . infinies.

3.2. Démarche adoptée pour la caractérisation de l'organisation multi-échelles des carbones par MET

Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé deux microscopes électroniques en transmission :

- un JEOL 2011 (200 kV), équipé d'un détecteur EDS (PGT system IMIX-PCSi(Li)) et d'une caméra CCD (GATAN system ORIUS SC100, images de 4008 x 2672 pixels, résolution de 0.014 nm pour des grossissements de 500.000x).
- un FEI TECNAI G² 20 Twin (200kV), équipé d'un détecteur EDX (EDAX), d'un filtre en énergie (GIF TRIDIEM GATAN (résolution de 0.6eV, caméra Ultrascan 2k x 2k)), d'un détecteur fond clair/fond noir (STEM), d'un détecteur HAADF (GATAN), d'une caméra CCD (GATAN ES500W 1k x 1k) et d'une caméra haute résolution (ORIUS 200 GATAN, digital video recording 2k x 2k).

La quasi-totalité des images illustrant ce travail a été obtenue avec le Jeol 2011.

Pour pouvoir être observés par MET, les objets doivent être suffisamment minces ($< 0.1 \mu\text{m}$ dans le cas des carbones) pour être transparents aux électrons. Ceci nécessite généralement des modes d'amincissement particuliers : broyage, coupes, abrasion ionique, ...). Dans le présent travail, nous avons utilisé deux modes de préparation : par broyage dans de l'alcool et réalisation de coupes par faisceau d'ions (Focused Ion Beam ou FIB). Ces deux techniques seront présentées à la fin de ce chapitre.

Pour le présent travail sur la caractérisation de l'organisation multi-échelles des carbones des météorites A-L, nous avons généralement observé nos échantillons à deux échelles -micrométrique et nanométrique, ce qui implique deux fourchettes de grossissement.

- A faible grossissement (6 – 100 000 fois), nous travaillons en mode fond clair (la résolution est alors de l'ordre du nanomètre). Le contraste de l'image est essentiellement un contraste de diffusion, lequel dépend du numéro atomique et de l'épaisseur traversée. Le carbone apparaîtra alors en gris clair et le fer métal en gris foncé. Le microscope étant couplé à un analyseur EDX, nous avons pu effectuer des analyses élémentaires "locales" (sur des zones d'un diamètre de quelques centaines à une dizaine de nm. Nous avons ainsi pu évaluer la nature des différentes phases pouvant être incluses dans les carbones de ces météorites (métal, sulfures, silicates, carbures de fer...).

- A fort grandissement (300.000 - 600.000 x), nous avons mis en œuvre le mode « franges de réseau 002 » pour avoir des images de "haute résolution". Nous visualisons ainsi le profil de ces feuillets polyaromatiques (ou de graphène), ce qui permet d'accéder directement à la structure et à la nanostructure des carbones. Ceci est un avantage considérable par rapport aux techniques de diffraction et de spectroscopie qui ne donnent accès qu'à des données structurales moyennées, la nanostructure n'étant généralement pas accessible.

Cependant, les images de MET étant la projection sur un plan des franges dues aux différents feuillets placés sous l'angle de Bragg (quasi-parallèles au faisceau incident), les superpositions de franges rendent rapidement les images inexploitable, et ce tout particulièrement dans le cas de carbones très désordonnés. Des épaisseurs d'objet aussi petites que quelques nanomètres sont alors requises. Il est possible d'accéder à de si faibles épaisseurs en travaillant sur les bords en biseau des fragments issus de broyage ou dans le cas de fissures pour les coupes FIB.

La figure III-21 illustre la caractérisation par MET de trois « grands types » de carbones : un carbone amorphe, un carbone désordonné et le graphite. Les schémas structuraux de ces différents carbones sont reproduits en haut de la figure, et juste en dessous sont donnés les diagrammes de diffraction électroniques caractéristiques de chacune de ces structures. Les images de "haute résolution" correspondantes sont données sur la dernière ligne. La colonne de gauche illustre un carbone amorphe (membrane-support de carbone d'une grille de MET). Son diagramme de diffraction ne comporte que deux anneaux 10. et 11. flous (seul le 10. est vraiment visible). L'image en "peau d'orange" est caractéristique de la structure très désorganisée de ce carbone. La colonne du centre correspond à un carbone désordonné (un carbonisat de saccharose chauffé à 1000°C). Son diagramme de diffraction laisse apparaître un anneau 002 plus fin ainsi qu'un anneau 11 maintenant bien visible. L'image haute résolution permet de distinguer des feuillets courts (de dimension nanométrique) et empilés par 2 ou 3. Les unités structurales ainsi formées sont fortement désorientées les unes par rapport aux autres et sont responsables de la nanostructure mésoporeuse de ce carbone (diamètre des pores de l'ordre de 5 nm). La dernière colonne correspond au graphite. Le diagramme de diffraction obtenu sur une lamelle posée perpendiculairement au faisceau d'électrons donne des réflexions 100 et 110 réparties selon la symétrie hexagonale du graphite (il est à noter l'absence de réflexions 002, la lamelle étant posée à plat, les plans de graphène ne sont pas sous l'angle de Bragg et ne donnent pas de faisceaux diffractés). Dans les zones plissées de la lamelle, ces plans sont alors sous l'angle de Bragg et les images de haute résolution montrent des franges longues, parfaitement rectilignes et parallèles; l'espacement inter-feuillet (0,335 nm) est celui du

graphite.

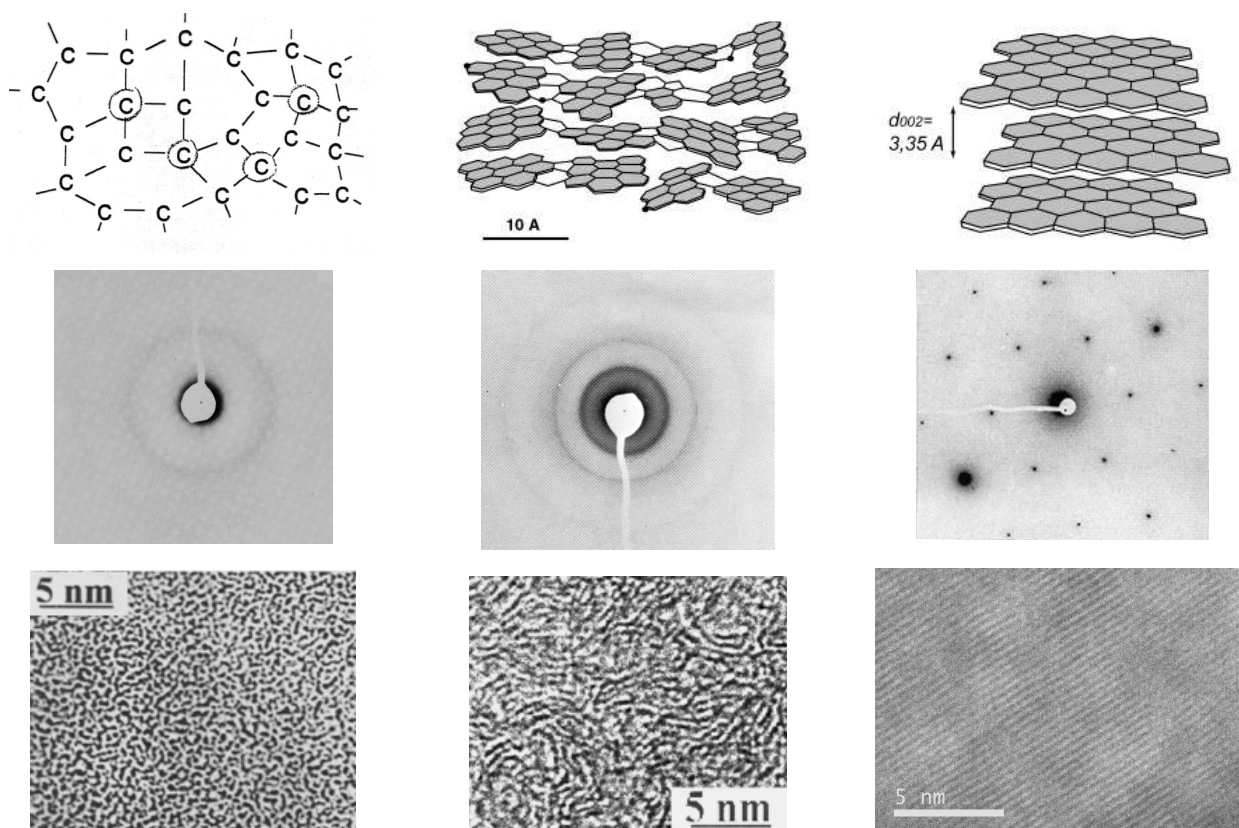


Figure III-21 : Images de microscopie électronique en transmission des différentes structures du carbone et leurs diagrammes de diffraction comparées aux schémas structuraux; de gauche à droite : un carbone amorphe (membrane-support de carbone d'une grille de MET), un carbone désordonné turbostratique (un coke de saccharose chauffé à 1000°C) et le graphite.

3.3. Techniques de préparation des objets pour la MET utilisées pour ce travail.

Dans le présent travail, nous avons utilisé deux modes de préparation : un broyage "traditionnel" dans de l'alcool et la méthode beaucoup plus sophistiquée et récente des coupes FIB.

3.3.1. Préparation des échantillons par broyage dans de l'alcool (méthode dite de la goutte).

Cette méthode rapide et simple permet d'obtenir des fragments dont l'épaisseur des bords (dans les biseaux) peut être réduite à quelques nanomètres. Ceci évite les effets d'épaisseur et les aberrations subséquentes, ainsi que les effets de superposition qui peuvent être rédhibitoires pour l'interprétation des images. Même si les relations fer-métal peuvent parfois être altérées, c'est la meilleure méthode pour observer dans des conditions optimales la nanostructure des carbones.

Celle-ci reste en effet intacte lors du broyage, comme cela a été maintes fois vérifié sur des graphites et des carbones vitreux broyés dans un broyeur planétaire durant des dizaines d'heures (Salver-Disma *et al*, 1991).

Une partie de l'échantillon est réduit en poudre par broyage dans un mortier en agate. Le broyage est effectué en général dans de l'éthanol. Le broyage dure quelques secondes ou quelques minutes selon la dureté du matériau. La poudre obtenue est mise en suspension dans de l'éthanol. La suspension dispersée aux ultrasons jusqu'à obtention d'une solution gris – clair, de façon à séparer les particules éventuellement agglomérées et rendre la dispersion homogène. Une dilution est souvent nécessaire pour obtenir une très faible concentration de matériau, afin d'avoir sur le film support suffisamment de particules bien isolées les unes des autres. Une goutte de la dispersion est déposée sur une grille support munie d'un film de carbone troué; nous avons utilisé des grilles de type lacey constituées d'un réseau de "fils" de carbone amorphe sur lesquels se déposent les particules d'échantillon. Les images obtenues en haute résolution des particules ainsi posées au travers des "trous" ne sont pas affectées par la (faible) contribution du film. La préparation est prête après évaporation complète de l'éthanol.

La poudre fine obtenue (l'épaisseur est au plus de l'ordre de quelques dizaine à quelques centaines de nanomètres), donne une bonne représentation du matériau à l'échelle microscopique et présente des grains "déposés au hasard", ce qui permet d'accéder à différentes orientations cristallographiques, et donc aux diagrammes de diffraction caractéristiques. Nous privilégions l'observation des bords les plus minces (biseaux) possibles (quelques nanomètres d'épaisseur) et posés à cheval sur les fils de grille afin d'obtenir des images avec la meilleure résolution possible. Les analogues expérimentaux étant massifs et *a priori* homogènes, ont pu être broyés. Les broyats ont été déposés sur des grilles de microscopie. Cependant, si on veut préserver les éventuelles relations de phase entre métal et carbone, le broyage est proscrit et nous avons eu recours à la méthode des coupes FIB (voir Figure III-22) laquelle est explicitée ci-après.

3.3.2. Préparation des échantillons par FIB.

La procédure du laboratoire IEMN de l'Université de Lille est la suivante. La section polie est fixée sur le porte échantillon avec de la laque d'argent. Les faisceaux d'ions et d'électrons sont alignés, puis du platine est déposé pour protéger la zone à découper des ions gallium dont l'impact amorphiserait la surface de l'échantillon. La couche de platine atteint 2 à 4 microns selon la durée du dépôt (Figure III-22a).

L'"usinage ionique" est d'abord réalisé avec un faisceau d'ions de 20 à 30 kV en incidence

normale par rapport à la surface de l'échantillon. Deux tranchées déterminent les faces extérieures de part et d'autre de la zone d'intérêt, pour se rapprocher jusqu'à ne laisser entre elles qu'une lamelle d'épaisseur nanométrique à l'endroit désiré. La largeur et la profondeur de ces tranchées sont généralement d'une dizaine de microns (Figure III-22b).

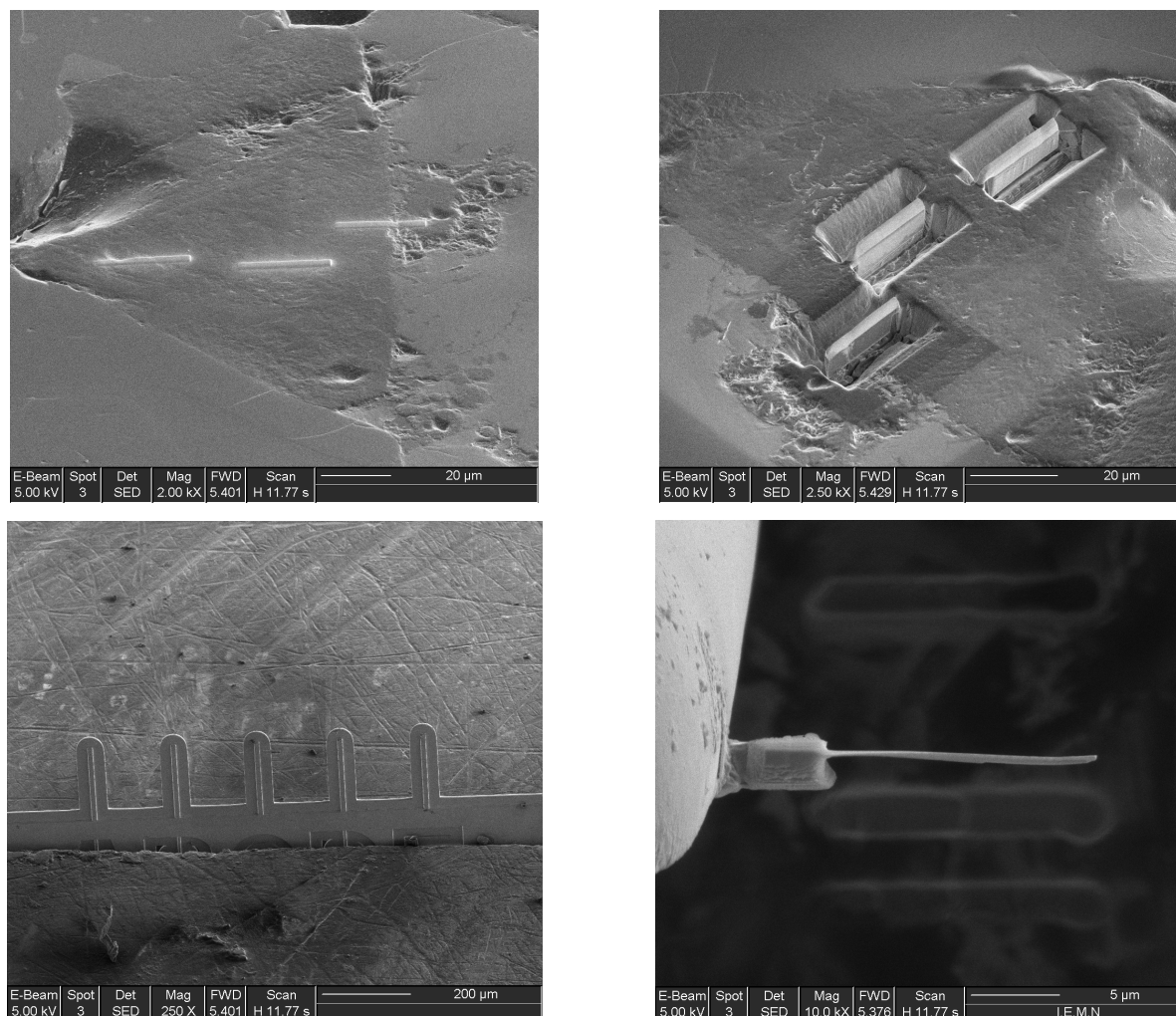


Figure III-22 : Micrographie de microscopie électronique à balayage en lumière rétrodiffusée, représentant les étapes de création d'une coupe par faisceaux d'ions focalisés : dépôt d'une couche de Pt à l'emplacement de la future section FIB, usinage ionique, extraction et soudage de la section sur une grille de microscopie, et amincissement final.

Ensuite, l'échantillon est incliné de 0.5 à 1° pour procéder à un amincissement final, à faible tension (5 kV), de la zone pré-usinée. Cette étape permet de remédier aux imperfections de la découpe à haute tension et de réduire à quelques nanomètres la couche d'échantillon amorphisée créée pendant l'usinage. L'épaisseur des lames minces obtenues en routine est d'environ 100 nm.

La lame mince est extraite par la méthode d'extraction interne qui consiste à souder, grâce à un micromanipulateur, la lame mince sur un support spécial, à l'intérieur du FIB. La lame ainsi

maintenue peut être déplacée pour subir un nouvel amincissement et/ou sortie du FIB pour être observée au MET (Figure III-22c). La section est amincie avec le faisceau d'ions Ga^+ . La section finale fait 15 μm de long, 5 μm de large et 100 nm d'épaisseur (Figure III-22d).

Afin de pouvoir observer au MET, les carbones des acapulcoïtes – lodranites, des sections par faisceaux d'ions focalisés (FIB) ont été réalisées au laboratoire IEMN de l'Université de Lille sur des zones préalablement choisies en Microscopie Optique, en Raman ou en SIMS. Nous avons réalisé 7 coupes par faisceaux d'ions focalisés (FIB) dans Acapulco et 3 dans Lodran, sur des grains dont la pétrographie, la structure et la composition isotopique avaient préalablement été étudiées et qui présentaient une variation du degré de graphitisation mesuré en microspectrométrie Raman. Ce type de préparation permet d'observer les relations minéralogiques du carbone avec les autres phases et en particulier avec le métal, c'est-à-dire d'observer les probables interactions entre le métal et le carbone.

Nous avons eu aussi ponctuellement recours au coupes FIB dans le cas de nos carbones expérimentaux étudier les interactions métal-carbone tout en préservant préserver leurs éventuelles relations de phase (Figure III-23 ci-dessous)

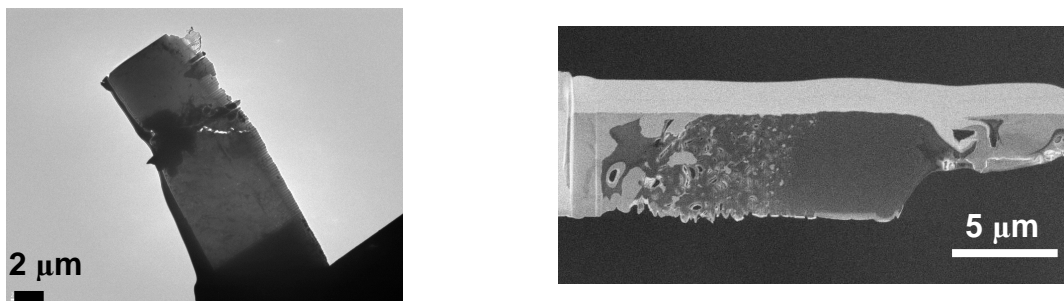


Figure III-23 : Exemples de sections FIB d'échantillons étudiés pour cette thèse et sélectionnés au microscope optique sur des sections polies : (1) micrographies de microscopie électronique à transmission d'une lame FIB de la météorite Acapulco et (2) micrographie de microscopie électronique à balayage d'une lame FIB d'un analogue expérimental.

4. AVANTAGES ET LIMITES DE CES METHODES ; INTERET DE LES COUPLER : VERS UNE 'VISION' PERTINENTE DE L'ORGANISATION DES CARBONES A L'ECHELLE NANOMETRIQUE

4.1. Avantages et limites

La Microspectrométrie Raman est une technique très facile à mettre en œuvre car elle ne demande pas de préparation spécifique des échantillons. Dès que les paramètres d'acquisition ont été optimisés, les mesures se font rapidement. La microspectrométrie Raman est une technique d'analyse "de surface" (zone analysée : environ $1\ \mu\text{m}^2$, sur $0,2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur); elle est particulièrement sensible au désordre (alors que la Diffraction des Rayons X est sensible à l'ordre) et permet de calculer des diamètres moyens L_a de domaines cohérents, souvent appelés "cristallites". Couplée avec un microscope optique, elle peut analyser séparément les différents composants d'un composite. Une fois les spectres acquis, ils sont repris un à un afin de les ajuster et récupérer les paramètres de chaque bande. Cette opération est longue et fastidieuse. Aussi, des cartographies Raman peuvent maintenant être réalisées avec une résolution de l'ordre du μm ; l'acquisition du carte comme celle présentée sur la figure 19 nécessite quelques heures. L'inconvénient de la microspectrométrie Raman est que le spot laser ne pouvant être plus petit que $1\ \mu\text{m}$, donne accès à des informations structurales "moyennées" sur le volume micrométrique analysé. De plus, il ne s'agit pas vraiment de moyenne, car le Raman est particulièrement sensible au désordre et, dans le cas d'un mélange de phases carbonées plus ou moins ordonnées, le spectre peut être plus représentatif de la phase désordonnée. Si un carbone désordonné et du graphite sont simultanément présents, ce dernier risque d'être masqué, du fait de la présence de bandes de défauts dans le spectre global. Le spectre résultant sera un spectre de carbone moyennement désordonné. Par ailleurs, l'absence de bandes de défauts dans les spectres de premier ordre indique que, dans le volume analysé, les feuillets "parfaits" de graphène sont d'une taille micrométrique, mais ne donne aucune information ne peut être obtenus sur le développement de l'ordre tripériodique, c'est-à-dire sur la graphitisation proprement dite.

Seule la microscopie électronique en transmission est capable de visualiser directement -et donc de différencier- la structure et nanostructure des différentes phases présentes dans des graphites hétérogènes. Cependant la MET est plus difficile à mettre en œuvre à cause notamment de la préparation d'échantillons minces ($< 100\ \text{nm}$). Si les échantillons sont des poudres, la préparation de grille MET est très facile et rapide, et un simple broyage suffit généralement. Par contre, si les échantillons sont massifs ou si nous voulons conserver les éventuelles relations de phases, la réalisation de coupes par faisceaux d'ions focalisés est requise et cette technique est onéreuse et

difficile. Par contre, du fait de sa très haute résolution, on ne peut explorer par MET qu'un petit nombre de particules pouvant représenter que quelques micromètres cube d'échantillon. Il faut donc être particulièrement prudent quant à la généralisation des observations et, bien souvent, se limiter à la détection des différentes phases carbonées (notamment des différentes nanostructures) et à une estimation semi-quantitative "visuelle" pour déterminer la plus abondante.

La technique SIMS est une des seules technique qui permettent d'analyser la composition isotopique d'un matériau solide in-situ. Elle permet notamment d'atteindre une résolution latérale que les méthodes par ablation laser n'atteignent pas toujours, en particulier pour les éléments légers. Par ailleurs elle permet de réaliser des profils et des images. La résolution latérale peut varier entre une centaine de nm et une centaine de μm selon l'abondance des éléments/isotopes à analyser et la précision requise. La sensibilité peut être meilleure que le ppb pour les éléments qui s'ionisent facilement. Les précisions atteintes pour les éléments majeurs sont typiquement meilleures que 1‰ avec une résolution latérale d'une dizaine de microns. A une échelle plus petite (de l'ordre du micron), les précisions atteintes restent de l'ordre du ‰ ou de quelques ‰. Cette technique permet donc de déterminer la composition isotopique d'un matériau à une échelle directement comparable avec celles des méthodes spectroscopiques, minéralogiques et pétrographiques, telles que la microspectrométrie Raman et la microscopie électronique. Dans cette étude il sera ainsi possible d'obtenir simultanément la composition isotopique de grains de carbone et leur structure. C'est une technique qui demande des échantillons bien plans et conducteurs. La principale limite de la SIMS est d'avoir de bons standards homogènes et reproductibles permettant de normaliser les données à une référence connue, du fait de la sensibilité à la nature de la matrice analysée. Par ailleurs, c'est une technique qui permet d'analyser tous les éléments du tableau périodique sous réserve qu'ils puissent s'ioniser. Ainsi seuls les gaz rares ne peuvent être directement mesurés. L'utilisation de sources primaires différentes permet d'obtenir des bons rendements d'ionisation pour la plupart des autres éléments. Il est parfois nécessaire d'utiliser des ions moléculaires pour obtenir un rendement d'ionisation suffisant (cas de l'azote).

4.2. Intérêt du couplage

Il n'existe pas de technique unique de caractérisation de l'organisation des carbones couvrant toutes les échelles. Il faudra donc avoir recours à une panoplie d'outils pour accéder aux différents niveaux d'organisation depuis l'échelle de l'angström à celle du mètre. Il est donc judicieux de coupler, autant que faire se peut, microspectrométrie Raman ou MR, Microscopie Electronique par

Transmission ou MET, Microscopie Electronique par Balayage ou MEB, Microscope optique Polarisant ou MOP). Ces techniques reposant sur des principes physiques différents (diffraction, spectroscopie, imageries électroniques ou photoniques), elles ne sont pas toujours directement comparables. Elles ouvrent cependant différentes fenêtres permettant de caractériser différents niveaux d'organisation du carbone.

La figure III-19 représente les diverses étapes de caractérisation des carbones des A-L. Nous avons choisi la stratégie suivante. L'étude commence en cartographiant les sections de météorites en microscopie optique. La microspectrométrie Raman va permettre de repérer rapidement les grains de carbone et de qualifier/quantifier leur structure. Pour les grains présentant une hétérogénéité structurale, des cartographies Raman sont réalisées. Chaque grain est ensuite photographié au microscope optique et sa morphologie est déterminée. L'analyse isotopique est alors réalisée par sonde ionique (SIMS) sur des grains présentant des hétérogénéités structurales détectées en Raman et/ou sur différentes morphologies visualisées au microscope optique. La position des coupes par faisceaux d'ions focalisés (FIB) est alors déterminée en fonction des hétérogénéités structurales et des mesures isotopiques. Ainsi dans un même grain de carbone, ont été réalisées rigoureusement au même endroit le Raman, la SIMS et la METHR.

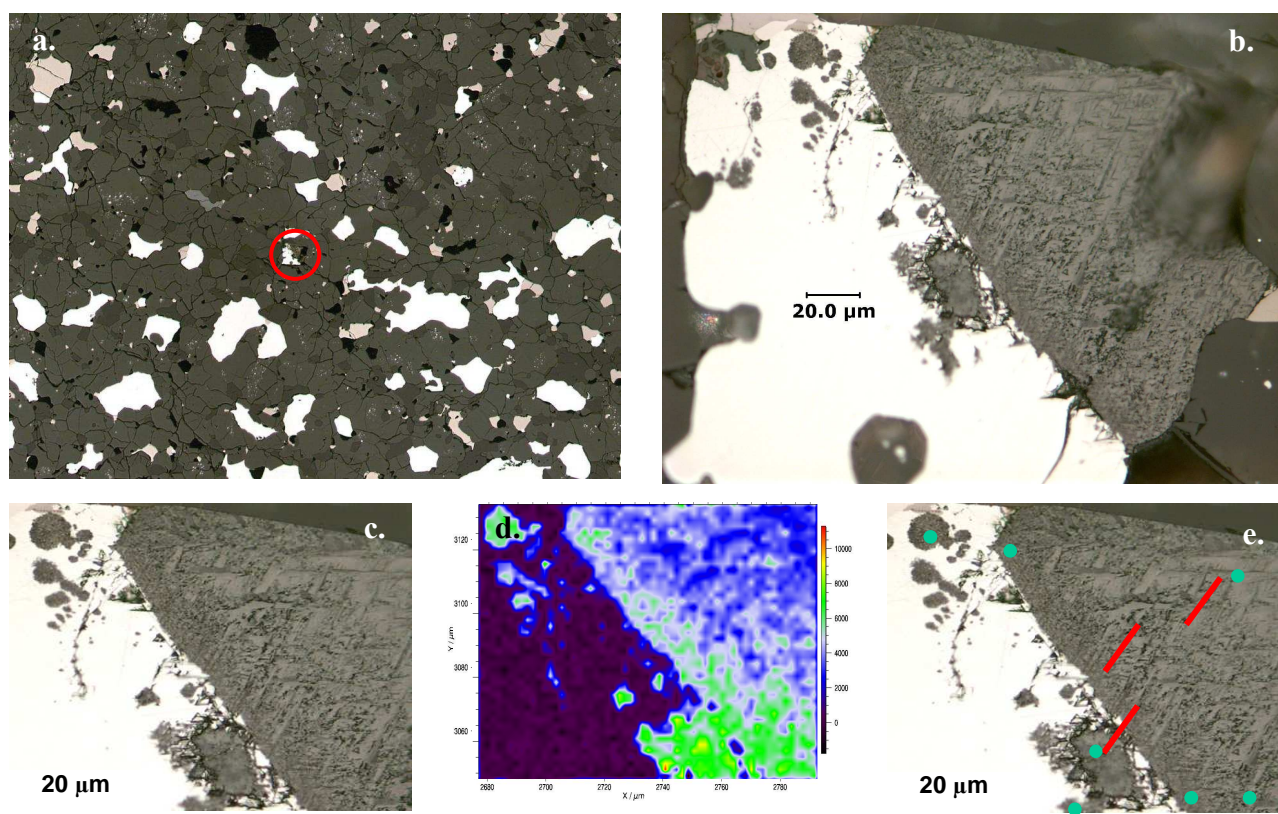


Figure III-24 : Micrographie en lumière réfléchie de microscopie optique : a) Repérage du grain, b) Grain de carbone, c) Zone d'analyse, d) cartographie Raman (bleu : carbone partiellement graphitisé ; rouge : carbone désordonné) et e) Position des coupes par faisceaux d'ions focalisés (traits rouges) et des points de sondes ioniques (points verts).

L'intérêt de coupler la microspectrométrie Raman, la microscopie électronique en transmission et la spectrométrie de masse par émissions d'ions secondaires est d'obtenir pour chaque grain de carbone son organisation à l'échelle du micron, sa composition isotopique à la même échelle, ce qui permettra de chercher d'éventuelles corrélations entre structure et composition isotopique. Cela permet aussi de connaître son organisation à l'échelle du nanomètre ainsi que la distribution spatiale du degré d'ordre et des variations isotopiques, et le contexte pétrologique (exemple : "couronnes" dans le carbone). Le couplage permet donc d'avoir accès simultanément à la formation et à l'évolution des grains ainsi qu'à la nature du précurseur. La confrontation de ces données permet une meilleure caractérisation de l'organisation multi-échelle et de la composition chimique et isotopique de ces carbones. Ce seront des clés pertinentes pour une meilleure compréhension de leur formation, et, de là, des corps-parent dont ils sont issus.

Chapitre 4

Étude des Acapulcoites – Lodranites de référence

Chapitre 4 Étude des Acapulcoïtes – Lodranites de référence

1. ARTICLE EN PREPARATION POUR SOUMISSION A GCA INTITULE :
A possible story of the acapulcoite-lodranite parent-body deduced from C, N isotopes and nanostructures of carbons in Acapulco and Lodran.

1.1. Résumé

Comme nous venons de le voir dans le Chapitre 1, les achondrites primitives, comme les acapulcoïtes et les lodranites, sont des météorites issues de planétésimaux en voie de différenciation. Elles présentent à la fois des caractéristiques de chondrites et d'achondrites, ce qui suggère qu'elles ont enregistré l'évolution progressive d'un corps chondritique par métamorphisme et fusion partielle (McCoy *et al.*, 2006), mais aussi qu'elles ont pu subir des processus de chocs (Rubin, 2007).

L'objectif de cette étude est de coupler la caractérisation de l'organisation structurale et de la composition isotopique des carbones de météorites issues de corps-parents en début de différenciation comme le sont les acapulcoïtes – lodranites (A-L). Ces caractéristiques des carbones sont en effet des empreintes génétiques des conditions de formation et de l'histoire thermique de ces météorites. Dans ce travail, nous cherchons à établir un lien entre l'organisation multi-échelles et la composition isotopique des carbones plus ou moins graphitisés des achondrites primitives et la matière organique, synthétisée dans la nébuleuse protosolaire et ayant pu être préservée dans les chondrites carbonées. Afin de mieux comprendre les processus de différenciation, nous chercherons à déterminer l'ampleur de la réorganisation de la matière carbonée.

Pour cette étude, nous avons sélectionné l'acapulcoïte et la lodranite de référence, Acapulco et Lodran respectivement. Nous avons réalisé une étude systématique de nos sections en microscopie optique. Puis, les différentes phases étant repérées, nous avons caractérisé par microspectrométrie Raman le degré d'organisation structurale des phases carbonées. Pour ce faire, nous avons travaillé avec un laser de longueur d'onde 514 nm et effectué des mesures "ponctuelles" et des cartographies Raman. Cette étude est étroitement couplée avec celle de la composition isotopique (C et N) par sonde ionique (SIMS) afin de caractériser les réservoirs dont sont issus les carbones. Sur des zones soigneusement repérées en microscopie optique, en Raman et en SIMS, nous avons effectué des coupes FIB afin de les étudier en Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR). Nous pouvons ainsi accéder à l'organisation des échelles

micrométriques aux échelles nanométriques. Outre la structure, la MET est le seul moyen de visualiser directement la nanostructure de ces carbones (agencement des cristallites et des unités structurales polyaromatiques). Nous pourrions ainsi distinguer sans ambiguïté différents carbones (lamelles de graphite, carbones poreux plus ou moins graphitisés, carbones désordonnés, ...). L'utilisation combinée de ces techniques a permis (1) de distinguer différents modes de formation (carbonisation suivie ou non d'une graphitisation catalytique) permettant d'expliquer les différents carbones caractéristiques d'Acapulco et Lodran et (2) d'identifier plusieurs épisodes de l'histoire thermique de leur corps-parent. Ces nouvelles contraintes nous permettent d'apporter un éclairage nouveau sur l'histoire du corps-parent des A-L.

Le couplage Raman-MET nous a permis de démontrer que les carbones d'Acapulco sont plus ou moins complètement graphitisés alors que ceux de Lodran, mésoporeux et turbostratiques, ne l'étaient absolument pas. Cette observation est paradoxale au vu des températures enregistrées par Lodran (~1200°C) et Acapulco (~1000°C) (McCoy *et al.*, 1996, 1997). En effet, les carbones de Lodran devraient *a priori* être plus évolués structuralement que ceux d'Acapulco. De plus, la présence de graphite dans Acapulco à des températures aussi basse que 1100°C ne peut s'expliquer par une graphitisation sous le simple effet de la température. Ceci implique un mode de graphitisation catalytique due à l'omniprésence du fer dans ces objets, et que nous avons pu reproduire expérimentalement (voir article Carbon, chapitre 5). Cependant cette graphitisation catalytique n'aurait pu se produire qu'à Acapulco et non à Lodran. Ces arguments nous ont conduits à avancer cette hypothèse essentielle : le précurseur carboné, est donc vraisemblablement absent du corps-parent des A-L jusqu'à la fin du métamorphisme thermique et qu'il a dû être introduit par un événement tardif. Nous proposons que le carbone ait été apporté à la surface du corps-parent par un impact tardif d'un corps chondritique, riche en matière organique. A ce moment, la région du corps-parent ayant donné la météorite d'Acapulco est proche de la surface et de l'impact. Acapulco a donc subi une température autour de 1000°C qui a permis la carbonisation et la graphitisation catalytique de la MOI. Lodran occupait une position dans le corps-parent plus éloignée de la zone d'impact et a donc subi une augmentation de température plus faible, incompatible avec une graphitisation catalytique comme le montre nos analogues expérimentaux. Comme c'est le cas pour tout précurseur organique, cette carbonisation a produit des résidus (carbonisats ou cokes pour reprendre la nomenclature industrielle) et des effluents (qui, par analogie aux carbones naturels terrestres, vont donner des bitumes, qui vont pouvoir -ou non- migrer via des fractures ou fissures). A Acapulco, c'est-à-dire proche de la zone de chute du corps chondritique, la MOI de ce dernier va donner des carbonisats et des effluents sous l'effet de l'augmentation de la température due à l'impact. La richesse en fer de l'environnement va permettre une graphitisation "catalytique" et

l'obtention de carbones plus ou moins complètement graphitisés. Cependant, sous l'effet d'un gradient thermique (et de pression), une partie des effluents vont pouvoir migrer le long de veines et de fractures plus profondes du corps parent. C'est ainsi que ces phases carbonées vont pouvoir migrer, probablement sous un état liquide ou gazeux. Les carbones de Lodran sont tous localisés au sein de veines et de fractures, ce qui conforte l'hypothèse d'une arrivée tardive de ces "bitumes" dans une région plus froide qu'Acapulco. Ils vont y être carbonisés et donner des « pyrobitumes » mésoporeux turbostratiques par carbonisation. En revanche, et comme le montrent nos analogues expérimentaux, la température y est trop basse pour enclencher une graphitisation catalytique" et ce en dépit d'une abondance de fer. Ceci explique que les carbones de Lodran ne sont pas du tout graphitisés.

Les résultats de nos analyses isotopiques confortent et précisent ce schéma. Comme montré récemment, deux spéciations principales de l'azote sont principalement présentes dans la MOI chondritique : les nitriles et les N hétérocycliques (pyrroles) (Derenne et Robert, 2010). Les pyrroles sont thermiquement beaucoup plus stables et restent dans les résidus et même, dans une moindre mesure dans le graphite. Tandis que les nitriles sont plus fragiles et peuvent être facilement séparés de la macromolécule lors de la carbonisation et être entraînés par les effluents. Par conséquent, le $\delta^{15}\text{N}$ négatif ($\sim -130\text{‰}$) pourrait être relié à la persistance du pyrrole dans les résidus graphitisés. La carbonisation d'une MOI contenant des pyrroles a conduit à un enrichissement en pyrroles du résidu solide (carbonisat) tandis que les nitriles se concentrent quant à eux dans les effluents (bitumes). Ceci explique les faibles teneurs globales en azote des carbones ultérieurement graphitisés d'Acapulco et leur enrichissement en ^{15}N . En revanche, Lodran est "imprégné" d'un "bitume" porteur préférentiel des nitriles celui-ci est donc légèrement enrichi en azote, préférentiellement sous la forme 14. La carbonisation sans graphitisation catalytique de ces "bitumes" expliquerait la systématique isotopique en azote dans Lodran, qui est une décroissance de leur $\delta^{15}\text{N}$.

Ce scénario explique aussi potentiellement les variations isotopiques en carbone observées comme le grand fractionnement isotopique ($-56\text{‰} < \delta^{13}\text{C} < +38\text{‰}$) qui a pu être produit pendant l'expulsion des effluents. Les carbonisations successives subies par ces bitumes après leur mise en place au niveau de Lodran conduit à des mélanges de carbonisats et d'effluents piégés dans les veines et donc à des effluents et des mélanges dont la grande gamme de variation de $\delta^{13}\text{C}$, toujours centrée autour des valeurs chondritiques ($\sim 25\text{‰}$), serait le reflet.

Nos études sur les météorites d'Acapulco et de Lodran et de leurs analogues expérimentaux, effectuées en couplant Raman, MET et SIMS, nous permettent de proposer un scénario original et cohérent pour l'histoire du corps-parent des A-L. Il réconcilie les observations structurales et

isotopiques des carbones d'Acapulco et de Lodran avec l'histoire thermique attendue de ces météorites. Et il conforte les hypothèses d'un épisode de choc, précoce mais ultérieur au pic de métamorphisme thermique. L'impacteur serait de composition chondritique, ce qui expliquerait l'origine exogène des carbones de ces météorites (El Goresy *et al.*, 2005 ; McCoy *et al.*, 2006 ; Rubin, 2007).

1.2. A possible story of the acapulcoite-lodranite parent-body deduced from C, N isotopes and nanostructures of carbons in Acapulco and Lodran

E. Charon^{1,2}, J. Aléon², J.- N. Rouzaud¹

¹ *Laboratoire de Géologie, UMR CNRS 8538, Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 5, France.*

² *Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse, UMR CNRS 8609, University of Paris Sud XI, Bât 104 91405 Orsay Campus, France.*

To be submitted to *Geochimica et Cosmochimica Acta*

ABSTRACT

The structure and nanostructures of carbon phases from the Acapulco and Lodran meteorites and their carbon and nitrogen isotopic composition are investigated at the nanometer and micrometer scale using a systematic combination of Raman microspectrometry, high-resolution transmission electron microscopy and secondary ion mass spectrometry, respectively, to determine their origin and thermal evolution in order to place thermal constraints on the first stages of planetary differentiation, as recorded by the acapulcoites-lodranites parent planetesimal. We show that carbons in Acapulco are highly graphitized, and show a genetic relationship with metal indicative of catalytic graphitization. By contrast carbons in Lodran are exclusively disordered mesoporous turbostratic carbons, in spite of their inclusion in metal and the higher peak temperature undergone by the Lodran meteorite. $\delta^{13}\text{C}$ values range between -56 ‰ and +38 ‰ in Acapulco and between -39 ‰ and -1 ‰ in Lodran and show in both case a peak in their distribution at the value of chondritic insoluble organic matter (-10 to -15 ‰). N concentrations together with $\delta^{15}\text{N}$ values indicate a mixing between a component akin chondritic IOM in Lodran with a $\delta^{15}\text{N}$ value around +10 - +20 ‰ and a component akin to that in the most N-poor Acapulco graphites. The latter are systematically depleted in ^{15}N with a $\delta^{15}\text{N}$ value constant at \sim -130 ‰ for N concentrations below

5000 ppm.

These observations can be explained if carbons in Acapulco and Lodran result from the late impact introduction of CI-CM like IOM, after significant cooling of the parent-body, and were subsequently carbonized and catalytically graphitized by FeNi metal by the heat wave induced by the impact. Temperatures reached 900-1000°C in Acapulco, enough to achieve catalytic graphitization but were not significantly higher than 650°C in Lodran. Carbons in Lodran would have been formed by the secondary carbonization of effluents released during the primary carbonization of IOM. The distribution of C isotopic compositions can be reproduced using Rayleigh distillation for each carbonization step if methane is the dominant phase released. It indicates that Acapulco carbons consist of primary residues mixed with secondary chars derived from effluents, whereas those in Lodran are dominantly pyrobitumen formed from the effluents after migration. The nitrogen isotopic composition can be explained by different isotopic composition of the two main nitrogen moieties in IOM: refractory pyrroles and labile nitriles. Pyrroles would be ^{15}N depleted with a $\delta^{15}\text{N}$ ratio of -130 ‰, whereas a pyrrole/nitrile ratio of 5 implies that nitriles would have a $\delta^{15}\text{N}$ ratio of +915 ‰. Acapulco graphites would have preferentially retained the refractory pyrroles, whereas pyrobitumen in Lodran would result from the carbonization of a mixture of early nitrile-bearing effluents and late pyrrole-dominated effluents. The temperatures deduced from this model, once confronted with petrographic cooling rates and thermochronological indicators suggests that the CI-CM IOM could have been introduced in the parent-body during the impact that resulted in its fragmentation, about 10 Myr after solar system formation.

1. INTRODUCTION.

Primitive achondrites, such as acapulcoites and lodranites, are meteorites coming from partially differentiated planetesimals. They have textures and mineralogy suggestive of a strong metamorphism and possibly limited partial melting, but preserve numerous primitive geochemical characteristics (e.g. ~chondritic bulk chemical composition or chondritic abundances of volatile elements) (McCoy *et al.*, 1996; Mittlefehldt *et al.*, 1996, 1998). They contain noble gases similar to those trapped in the organic matter of chondrites (Palme *et al.*, 1981; Schulz *et al.*, 1982, Busemann *et al.*, 2006) as well as various forms of solid-state carbon often referred to as 'graphite' on the basis of optical microscopy and SEM observations, and showing a large range of carbon and nitrogen isotopic compositions attributed to the preservation of pre-accretionary signatures (El Goresy *et al.*, 1995, 2005; McCoy *et al.*, 2006). Based on similar oxygen isotopes and mineral chemistry,

acapulcoites and lodranites are expected to come from the same parent-body. Whereas lodranites would represent the most heated samples with extraction of sulfide-rich and plagioclase-rich partial melts (McCoy *et al.*, 1997b), the least differentiated acapulcoites present structures similar to those observed in the most metamorphosed chondrites such as chondrule relicts (Schultz *et al.*, 1982 ; Yanai *et al.*, 1991 ; McCoy *et al.*, 1996 ; Rubin, 2007). Acapulcoites and lodranites may thus have recorded the progressive thermal evolution of a chondritic body by metamorphism and partial melting (Palme *et al.*, 1981; McCoy *et al.*, 1996-1997; Zipfel *et al.*, 1995). It has also been suggested that acapulcoites underwent a complex shock history followed by post-shock annealing (Rubin, 2003). In spite of numerous studies, the precursor material of acapulcoites and lodranites remains largely unknown. Based on contradictory petrographic, chemical and isotopic properties, different chondritic precursors have been proposed, which include notably H chondrites (Palme *et al.*, 1981; Schulz *et al.*, 1982; Zipfel *et al.*, 1995) and CR carbonaceous chondrites (Rubin, 2003)

In order to better understand the history of these meteorites and to unravel the first stages of planetary differentiation, we initiated an original multiscale study of carbons in acapulcoites and lodranites. As it is well established for anthropogenic carbons, the chemical and structural characteristics of carbons are indeed fingerprints of their conditions of formation and thermal history, while their isotopic composition can be used to trace their source materials. Using thus the multi-scale organization of carbons combined with their isotopic composition in Acapulco and Lodran, we aim (1) to unravel a possible relationship between the more or less graphitized carbons from acapulcoites and lodranites with the primitive highly disordered organic matter, synthesized in the protosolar nebula and preserved in carbonaceous chondrites, and (2) to determine if the structural (graphitization) and geochemical evolutions during planetary differentiation are related or not. The respective roles of prolonged thermal metamorphism, brief impact heating and pressure increase, and especially the influence of iron-rich metal on the graphitization degree will be discussed.

The distribution and multi-scale organization of the various forms of carbon (disordered, more or less graphitized carbons, graphite *sensu stricto*) present in Acapulco and Lodran, will be characterized by Raman microspectrometry (structure) and by High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) (structure and nanostructure, i.e. mutual orientation of the structural units or of the crystallites). Only these techniques allow to distinguish unambiguously graphite from partially ordered carbons, such as pregraphitic carbons. Ultrathin sections of carbons judiciously sampled among different types of carbons are prepared by Focused Ion Beam (FIB), to allow an accurate characterization of the carbon organization at the micrometer and nanometre scale on exactly the same areas. An emphasis will be placed on the study of possible ‘crystallographic’

relationships between carbons (graphite, disordered carbons) and other minerals (metal, silicates ...), and between carbon phases themselves (Le Guillou *et al.*, 2010, 2011, 2012; Piani *et al.*, 2012; Remusat *et al.*, 2012). This structural and nanostructural study will be coupled with the isotopic analysis of carbon and nitrogen by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) in the very same areas previously studied by micro-Raman and HRTEM, in order to characterize the reservoirs from which the carbons could have formed and to understand the origin of the large isotopic variations reported in previous studies (El Goresy *et al.*, 1995, 2005).

In addition to an extensive dataset on carbons from Acapulco and notably Lodran, in which carbons have not been previously described, this work reports the first comprehensive study of structural and isotopic properties of carbonaceous matter in differentiated meteorites using Raman microspectrometry, HRTEM and SIMS on the very same grains. The combined use of these techniques, as well as the comparison with an experimental study of catalytic graphitization by iron metal in planetary conditions (Charon *et al.* submitted) should allow isotopic and structural pre-accretionary signatures to be distinguished from those acquired during parent-body metamorphism, and to propose a scenario of thermal history which can be compared with that deduced from other tracers (Zema *et al.*, 1996 ; Min *et al.*, 2003 ; Eugster *et al.*, 2004 ; Touboul *et al.*, 2009 ; Crowther *et al.*, 2009 ; Schulz *et al.*, 2009 ; Göpel *et al.*, 2010). Preliminary results from this study were reported by Charon *et al.* (2009, 2010, 2011).

2. EXPERIMENTAL.

2.1 Samples.

We used three polished sections of Acapulco and two polished sections of Lodran, all provided by the National Museum of Natural History (MNHN) in Paris. 163 carbon grains in Acapulco and 147 carbon grains in Lodran were characterized by optical microscopy before subsequent electron microscopies, Raman microspectrometry and isotopic analysis. After Raman microspectrometry, the sections were carbon or gold coated (20 nm thick) to be conductive as required for scanning electron microscopy (SEM) and secondary ion mass spectrometry.

2.2 Multiscale organization:

- Optical microscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM)

The morphologies (i.e. the organizations at the micrometre scale) and mineral associations of carbons in Acapulco and Lodran were observed with a Leica DMR XP optical microscope in reflected light (resolution $\sim 1 \mu\text{m}$) and with a Zeiss Sigma SEM equipped with a field emission gun

(FEG-SEM, practical resolution about 10 nm) and with an Oxford 50mm² X-ray detectors for Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS analysis). Imaging in backscattered electron mode was performed using a 15 kV accelerating voltage at Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure in Paris. The different phases (silicates, carbons, carbides, and metals) were identified by their chemical composition determined by EDS on μm^3 -sized volumes.

- *Raman microspectrometry*

Raman microspectrometry was used to evaluate the organization of carbons at the structural (atomic) scale, and especially a (degree of order, frequently and somewhat abusively assimilated to a graphitization degree. In combination with an optical microscope, different carbon occurrences can be carefully analyzed, since the focusing of the incident laser beam on 1 μm^2 areas allows analysis of 0.1 μm^3 volumes. The penetration depth of the laser within carbon phases is typically about 100-200 nm. Reference graphite is characterized by a sole band at 1581 cm^{-1} (referred to as "G band") in the first order region of the spectrum (1000-2000 cm^{-1}) attributed to the E_{2g} mode of molecular vibration (Tuinstra-Koenig, 1970). With an increase of structural disorder (due to smaller and smaller, more and more distorted polyaromatic layers), carbons frequently show additional bands commonly called "defect bands" (Sadesky *et al.*, 2005; Beyssac *et al.*, 2002). Based on the G band and defect bands, three main types of carbons can be here identified: graphite, disordered carbon and amorphous carbon. The spectrum of "true" graphite shows a unique and fine ($< 20 \text{ cm}^{-1}$) G band and the triperiodic order is detected in the second order spectrum by anisotropy of the 2700 cm^{-1} band (Lespade *et al.*, 1982, 1984). Amorphous carbons have a single broad and asymmetrical band centred at about 1500 cm^{-1} . Disordered carbons, by contrast, usually show three defects bands, the strongest being the D_1 band centred at about 1350 cm^{-1} . This band intensity is related to L_a , the mean size of the polyaromatic (graphene) layers. Different quantitative relationships were established between L_a and the intensity ratio of the D_1 and G bands (I_{D_1}/I_G intensity ratio, Tuinstra-Koenig, 1970) or their surface A_{D_1}/A_G ratios (Rouzaud and Beny, 1983; Bernard *et al.*, 2010). The D_2 band appears as a shoulder on the G band and is centred at 1620 cm^{-1} . It is frequently attributed to a distribution of interlayer spacing (Sadesky *et al.*, 2005). The D_3 band is located at about 1500 cm^{-1} . It could be due to the presence of sp^3 carbon in sp^2 structures (Rouzaud and Béný, 1983), although this attribution is still debated. The various (natural or industrial) graphitization processes all lead to the decrease of the defect bands (in width and in surface) and a narrowing of the G band (e.g. Béný and Rouzaud, 1985; Beyssac 2003; Ammar *et al.*, 2010).

Spectra were acquired in ambient conditions using a Renishaw INVIA spectrometer, at the Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure in Paris. This device is equipped with an Ar

laser source giving an incident beam with a 514.5 nm wavelength (i.e. 2.41 eV), focused through a Leica microscope. The Rayleigh scattering component was removed by a Notch filter, and the Raman-scattered light was dispersed by a holographic grating with 1800 lines/mm and detected by a CCD camera. A very low incident power (2 mW) was used to avoid heating effects and sample damage (Beyssac *et al.*, 2005; Quirico *et al.*, 2009). As graphitized carbons are optically anisotropic, we used a circular polarization to obtain significant averaged data.

Attention was paid to use meteorite polished sections that have never been carbon coated before our Raman measurements because the contribution of the 20 nm thick amorphous carbon coating could bias Raman spectra (as a possible artefact band broadening). In agreement with previous studies (Wang *et al.*, 1989; Pasteris, 1989; Mostefaoui *et al.*, 2000; Perraki *et al.*, 2006; Ammar et Rouzaud, 2012; Ammar *et al.*, 2011), we observed that polishing was responsible for an important artefact, notably an increase of the D₁ band. In a recent work, this increase was quantified using reference carbons (Ammar *et al.*, 2011,2012). It was shown that the intensity of the D₁ band increases with polishing, especially for the most graphitized carbons, whereas the Full Width at Half Maximum (FWHM) of the G band remains approximately constant and gives a more accurate estimation of the real "graphitization" degree (Ammar *et al.*, 2011-2012). In the present work, we consequently use this latter parameter.

We performed two types of Raman analysis: (i) spot measurements on μm^2 areas of different carbon phases and (ii) Raman mapping on structurally heterogeneous zones. Spectra were recorded in the 1000 and 2000 cm^{-1} range. They were accumulated three times during thirty seconds each. Typical Raman maps were acquired in $100 \times 100 \mu\text{m}$ rectangles with a 1 - 2 μm step between two successive spectra.

Pertinent quantitative Raman parameters were obtained from the deconvolution of Raman spectra by conventional fitting procedures (Wire 3.0 program (Renishaw)), after using a linear baseline and Voigt functions. Output parameters include the position, intensity, full-width at half maximum (FWHM) and integrated area of all the bands (D₁, D₂, D₃ and G) as proposed by Sadesky *et al.*, 2005. For mappings, step spectra were fitted separately and only the FWHM of the G band (G-FWHM) was plotted to avoid the polishing artefact described above.

The degree of structural order was evaluated by using the D/G intensity ratio or, for the polished samples, the FWHM (Full Width at Half Maximum) of the G band. It must be noted that the first order Raman spectra only give access to La, the mean graphene diameter, without indication if the stacking of the layers is tri-periodic (AB stacking of true graphite) or not (case of the non-graphitized turbostratic carbons). The development of the tri-periodic order can only be proved by the presence of hkl reflections in diffraction patterns (X Rays or electrons). Reference graphite

mono-crystals show Raman spectra characterized by a narrow G band ($< 20 \text{ cm}^{-1}$) and the absence of D bands (see for instance Ammar et al, 2012). Combined studies of diffraction and Raman spectrometry on reference carbons shows that the D/G intensity or surface ratios, or the G-FWHM decrease as graphitization increases (see for instance Ammar et al, 2012). For this reason, these Raman parameters of structural improvement are frequently, and sometimes abusively, used to quantify graphitization degrees. Here the presence of true graphite, expected when spectra only shows a single fine G-band, will be proved by electron diffraction on FIB sections (see below).

- *Transmission Electron Microscopy (TEM)*

Transmission Electron Microscopy was used to image directly the structure (organisation at the atomic scale) previously quantified, but not imaged, by Raman microspectrometry, and the nanostructure (also called “microtexture” or “microstructure”), i.e. the organization at the nanometre - micrometre scales, resulting from the mutual association of carbon crystallites or bi-periodic polyaromatic Basic Structural Units, only visible using TEM (e.g. Oberlin, 1989; Le Guillou *et al.*, 2010). The 'High Resolution mode' (HRTEM) allows a direct imaging of the profile of the graphene layers, which appear as dark fringes at the Scherzer optimum, and thus of the nanostructure. Note that the Raman and diffraction techniques are not sensitive to this scale of organisation, but only to the mean structural organization.

Moreover, the low-to-medium magnifications (10,000 - 100,000 x) also allow-observation of the carbon morphologies (i.e. lamellar or porous in the case of the here studied carbons) At high magnification (300 000 - 800 000 x), the 002 lattice fringe mode (often abusively called high-resolution) is used to visualize the profiles of the atomic planes parallel to the incidental beam as black fringes. We used the thinnest edges to avoid fringes superimposition, responsible for misinterpretations.

In this work, the Selected Area Electron Diffraction (SAED) mode is used to follow the development of the tri-periodic order (*sensu stricto* graphitization) by the occurrence of the graphite hkl reflections at the place of the hk bands of the turbostratic carbons. Indeed, when graphene stacks are out of the Bragg angle (frequent case of graphite lamellae lying flat), there are no 002 diffracted beams and no 002 fringes can be formed on the image. The SAED mode allows then to distinguish amorphous carbon (characterized by no reflections at all) from graphite lamellae, which show punctual hk0 reflections.

Seven thin sections from Acapulco and three thin sections from Lodran were prepared at the Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie in Lille, France, using a Focused Ion Beam (FIB) technique. The thin sections are typically $15 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ large and 100 nm thick. The

FIB technique allows sampling of selected characteristic areas of the polished sections, previously characterized by Raman microspectrometry and SIMS (Figure IV-1). Sections were extracted from areas showing structural heterogeneities/differences and/or endmember isotopic composition. As a result, Raman microspectrometry, SIMS and HRTEM analyses were performed on the same carbon grains, allowing a direct study and comparison of their multiscale-organization with their isotopic composition. Notably, we carefully investigated the nanometre scale relationships between carbon and metal and between diverse carbon components, as well as the presence and distribution of true graphite, when expected from Raman spectra.

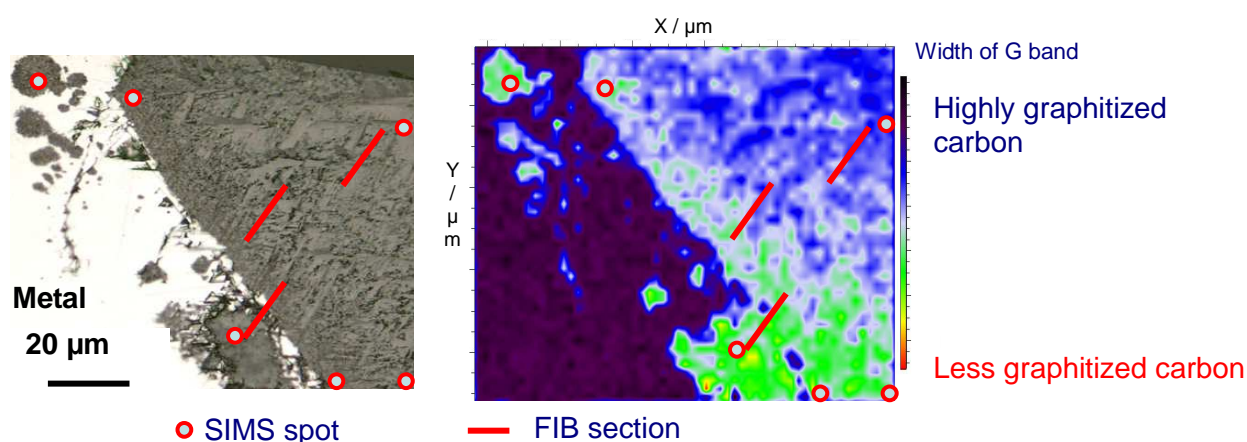


Figure IV-1: Principles of the multitechnique characterization of carbons by optical microscopy, Raman microspectrometry, SIMS and TEM. All analyses were performed at the micrometre scale on the same carbon grains. Left panel: polished section of a coarse carbon grain in Acapulco in reflected light. Right panel: Raman map of the same grain in false colours showing the FWHM of the G-band. The degree of order increases from red to blue. Crater pits of SIMS analyses are indicated by red circles. Red segments indicate the location of FIB ultrathin ($<0.1\ \mu\text{m}$) sections realized for TEM analysis in regions of special interest (e.g. metal-carbon contact, regions with different degrees of structural organisation).

These FIB sections were investigated using a JEOL 2011 microscope operating at an acceleration voltage of 200 kV, at Université Pierre et Marie Curie, in Paris. The microscope is equipped with an EDS system (PGT system IMIX-PC Si(Li) diode) and a CCD camera (GATAN system ORIUS SC100, 4008×2672 pixels), used here to evaluate semi-quantitatively the concentration of C, Fe, and Ni in metal and associated carbons at the $10 \times 10 \times 10\ \text{nm}^3$ scale.

2.3 Usual terminology in Carbon Science:

Once submitted to a heat treatment, whether natural or artificial, an organic precursor undergoes two successive transformations. First of all, carbonization is a chemical process, where hydrogen and heteroatom (O, N, S) are gradually eliminated. The resulting char is a pure carbon constituted of nanometre-sized polyaromatic basic structural units (BSU). Depending on the chemical composition of the precursor (especially its O/H ratio), very different nanostructures can be obtained. Whereas high O/H precursors yield microporous nanostructures, lamellar

nanostructures are obtained from precursors devoid of oxygen.—During subsequent temperature increase, BSU preoriented in parallel (lamellar nanostructure) yield stacks of larger and larger graphene layers showing an increasing parallelism. This process is sometimes abusively referred to as graphitization. It is only within the biggest stacks (> 100 nm) that a triperiodic order can develop and form *sensu stricto* graphite. By contrast, in the case of microporous chars, the structural evolution remains limited (the graphene diameter does not exceed 10 nm and only a few layers can be stacked), and only mesoporous and turbostratic glassy carbons can be obtained (Rouzaud et al, 1989; Oberlin, 1989).

We have recently shown (Rouzaud *et al.*, 2012) that these two stages can easily be differentiated using Raman microspectrometry. On the one hand, graphitization is associated with rather fine bands and the D_1/G ratio decreases with growth of graphene layers. On the other hand, carbonization corresponds to D and G bands that remain large and the D_1 band increases (Bény et al, 1985; Bernard et al, 2010).

2.4 Analysis by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)

Carbon and nitrogen isotopic compositions were measured in carbons by conventional SIMS using the CAMECA IMS 4F ion microprobe at the Montpellier University facility for grains > 5 μm . Smaller grains and veins were analyzed by NanoSIMS at the Museum National d'Histoire Naturelle facility in Paris. Conventional analytical procedures were used in both cases (e.g. McKeegan *et al.* 1985, ElGoresy *et al.* 1995, 2005, Rémusat *et al.* 2009). Focused primary Cs^+ beams of $\sim 3\text{--}5$ μm (~ 0.1 nA) and ~ 0.3 μm (~ 1.3 pA) were used for SIMS and NanoSIMS, respectively. Carbon isotopes were measured as C^- ions at masses 12 and 13 and nitrogen was measured as CN^- ions at masses 26 and 27. The typical mass resolving power (MRP) required to resolve the $^{12}\text{CH}^-$ and $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^-$ interferences at mass 13 and 27, respectively, was set at ~ 5000 (where MRP is defined as $M/\Delta M$, i.e. the peak width) with the IMS 4F and at $\sim 10\,000$ (where MRP is defined as the verticality of the peaks) with the NanoSIMS. These MRP definitions follow usual procedures for SIMS and NanoSIMS. The possible interference of $^{11}\text{B}^{16}\text{O}^-$ at mass 27, for which a much higher MRP is required ($M/\Delta M > 7000$) was neglected, notably for SIMS analyses, under the assumption that the samples were enough O-poor and N-rich. This interference is known to be present in O-rich samples such as kerogens (e.g. Aléon *et al.* 2003) or silicates (e.g. Hashizume *et al.* 2000) and in N-poor samples such as metals (e.g. Sugiura, 1998). This appeared to be correct in our samples, although artificial ^{15}N excesses were detected once or twice for degraded peak shapes in one of our graphite reference sample having 20 ppm N, a concentration much lower than that of carbons in Acapulco and Lodran. Isotopic ratios are reported as $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$, where the δ -notation

gives the per mil deviation relative to a reference value for the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios, respectively. Reference values are those of Pee Dee Belemnite (PDB, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0.01124$) and atmospheric air (AIR, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 0.003676$), respectively.

Table IV-1: Elemental and isotopic characteristics of C and N in the carbon-based materials used as standards for this SIMS work.

NAME	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	C (at%)	N (ppm)
Graphite USGS24	-16.05		100	~200
Graphite foil GF1	-6.81		99.64	20
Anthracite Don h8	-23.75		88.89	1,07 %
Kerogen type 3	-27.8	1.2		1,33 %

Carbon and nitrogen isotopes as well as N concentrations were calibrated using 4 different standards, which were cross-calibrated (Table IV-1). We used two graphites (USGS 24, GF1), one anthracite (DonH8) and a type III kerogen (Mahakam Delta 48055). The N concentration in carbons was determined using the CN-/C- ratio (Aléon *et al.* 2003). The sensitivity factor determined in graphite was found to agree within a factor 2 that determined previously on other carbonaceous (organic) solids (Aléon *et al.* 2003, Figure IV-2).

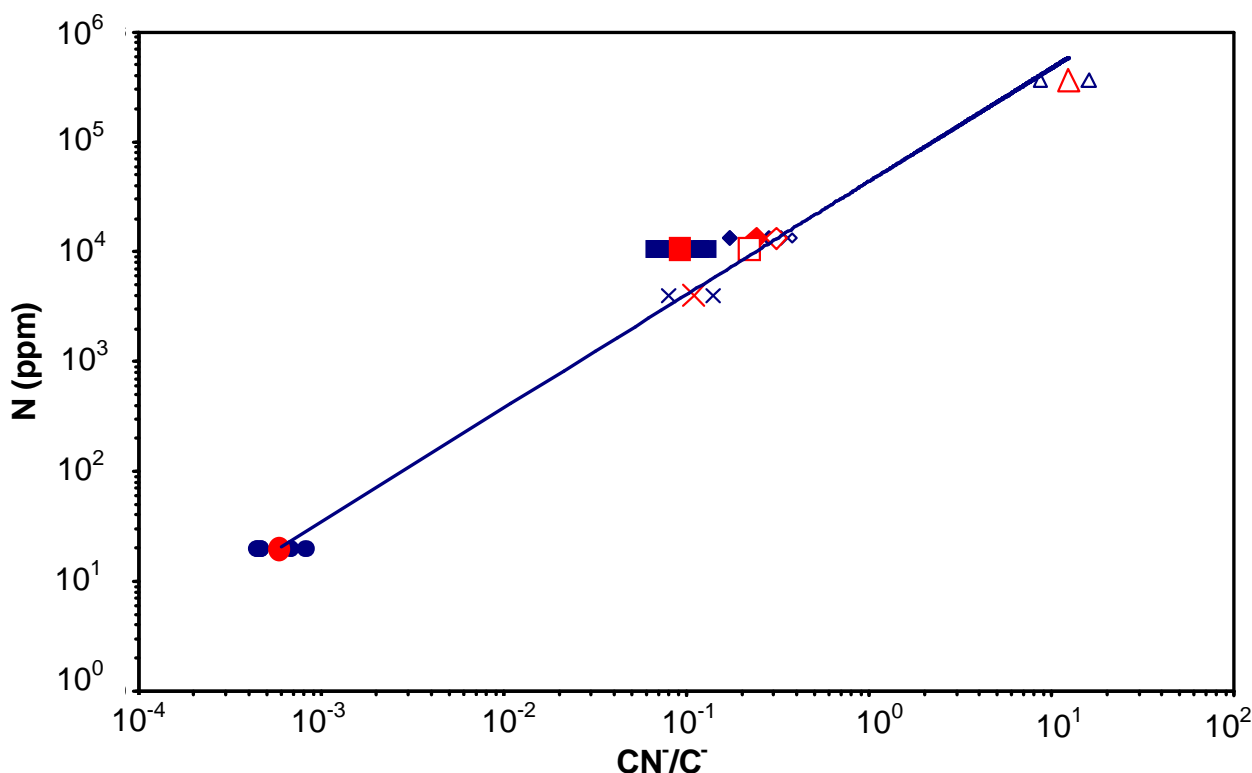


Figure IV-2 : Calibration curves for the determination of the nitrogen concentration from the CN^-/C^- ratios. Full symbols: this study, empty symbols: organic solids (Aléon *et al.* 2003). Blue symbols: individual data points, red symbols: averages. Diamonds: type III kerogen Mahakam Delta 48055, squares: anthracite DonH8, dots: graphite foil F1.

Measurements were performed on carbon coated sections and on gold coated polished sections. The influence of the carbon coating (deposit of 10 nm thick of amorphous carbon) on $\delta^{13}C$, was evaluated using a pressed powder of USGS 24 graphite and non-porous graphite foils (GF1). A difference of $\sim 10\%$ was found on the pressed graphite powder between coated and uncoated samples, whereas the $\delta^{13}C$ of the graphite foil did not vary. We attribute this variation to infiltration of amorphous carbon in the sample macroporosity. The TEM observation of Acapulco and Lodran carbons confirmed that either the samples were compact enough (graphitic carbons) or that the porosity was closed (mesoporous turbostratic carbons), so that this effect could be neglected, in agreement with previous studies, where this effect was overlooked.

3. RESULTS.

3.1 Structural measurements on micrometre-sized areas.

Carbon phases were found to be systematically associated with metal or with troilite (notably in Lodran). Five morphological types of carbons were recognized in Acapulco, in a good agreement with those proposed by El Goresy *et al.* (2005): (1) rosettes, (2) veins, (3) fluffy carbons,

(4) micro grains in metal inclusion in silicates and (5) coarse grains associated with silicates (Figure IV-3a-b-c). (1) Rosettes are spherical carbon grains with a compact core and a fibrous edge. Such a morphology is well recognized in iron metallurgy: rosettes, frequently referred to as spheroidal carbon or graphite spherulites, are formed in cast iron and are especially characteristic of the grey cast iron (Lesoult *et al.*, 1998; Llorca *et al.*, 2000; Pradhan *et al.*, 2007; Sanghoon *et al.*, 2008; Tartera *et al.*, 2009). (2) All elongated carbon veneers including those at grain boundaries, those at the kamacite – taenite interface and those suggesting a filling of voids or fractures by a carbonaceous fluid are hereafter referred to as “veins” (Figure IV-3b). Their structural and isotopic properties confirm that they are related to each other. In studies of terrestrial coals and petroleum, such occurrences are usually described as bitumens or pyrobitumens. Vein thicknesses vary between several hundred nanometers and a few tens of micrometers. All carbons in Lodran have this vein-like morphology (Figure 3d). (3) Fluffy carbons can be viewed as tightly packed vein-like carbons. They extend from the metal – silicate interface towards the interior of metal grain (4) Carbon micrograins are commonly found in rounded μm -sized metal inclusions in forsterite or enstatite cores (El Goresy *et al.*, 2005). (5) The coarsest carbon grains reach 180 μm . They are also included in metal but are systematically in close contact with the silicate-metal interface. Some of these carbons show Widmandstätten-like oriented textures suggestive of solid-state replacement of pre-existing metal crystals. FEG-SEM observations also reveal inclusions of metal nanograins (10-100 nm) within these coarse grains. Graphite flakes were observed in the most graphitized carbon grains (rosettes and coarse grains associated with silicates).

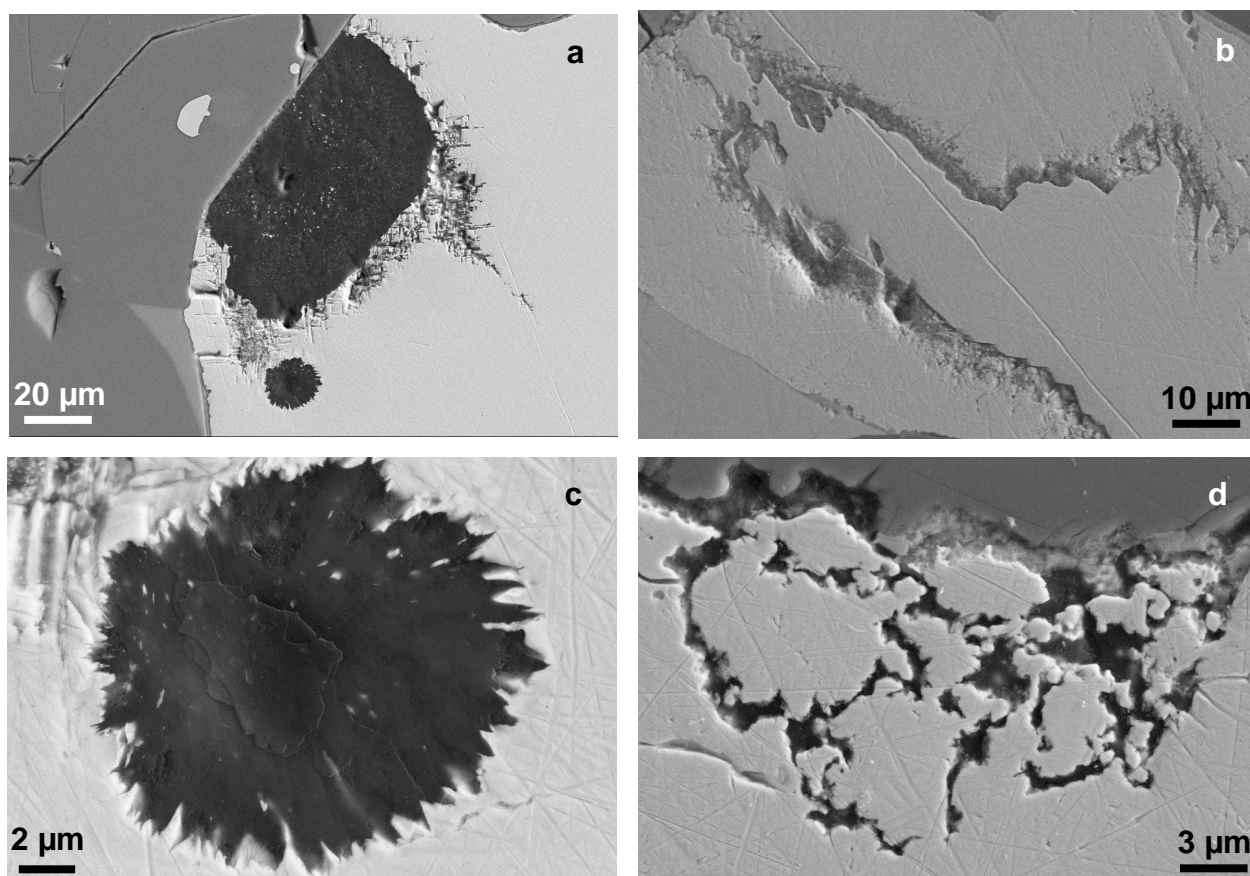


Figure IV-3 : Backscattered electrons SEM micrographs of different representative carbon morphologies in Acapulco and Lodran (carbons appear in dark grey, silicates and oxides appear in light grey and metal in white). ÷ a) coarse grain (~ 100 μm long) in Acapulco, b) filling of a vein in Acapulco, c) rosette in Acapulco, individual graphite crystallites are visible d) bitumen-like carbon veneer appearing as vein and/or fissures filling in Lodran.

Raman spectra of our samples show first that the carbons from A-L meteorites are clearly more graphitized (less intense defects bands, finer G band) than those from carbonaceous chondrites (Quirico *et al.*, 2009). G-FWHM of carbonaceous chondrites varies between ~ 50 and 95 cm^{-1} whereas those of A-L vary between ~ 15 and 70 cm^{-1} . Rare carbons, usually found in veins, have G-FWHM between 70 and 115 cm^{-1} . Carbons in Lodran are structurally homogeneous. They are systematically more disordered than those in Acapulco with a D_1 band more important in surface and intensity than the G band (Figure IV-4). In comparison with other natural carbons (Bény *et al.*, 1985, Oh, 1985; Jehlicka 1993; Beyssac 2003; Quirico *et al.*, 2009), such spectra are found in high-rank coals, which were submitted to an intense natural carbonization, whereas their graphitization *stricto sensu* remained practically nil. By contrast, a strong structural heterogeneity is seen in Acapulco spectra with defects bands of various intensities or widths and G bands more or less wide, indicating that the degree of structural order (“graphitization degree”) is variable but always significant. Highly ordered carbons were recognized with characteristic very low D_1/G surface ratio (< 0.19) and fine G band ($< 17.3 \text{ cm}^{-1}$).

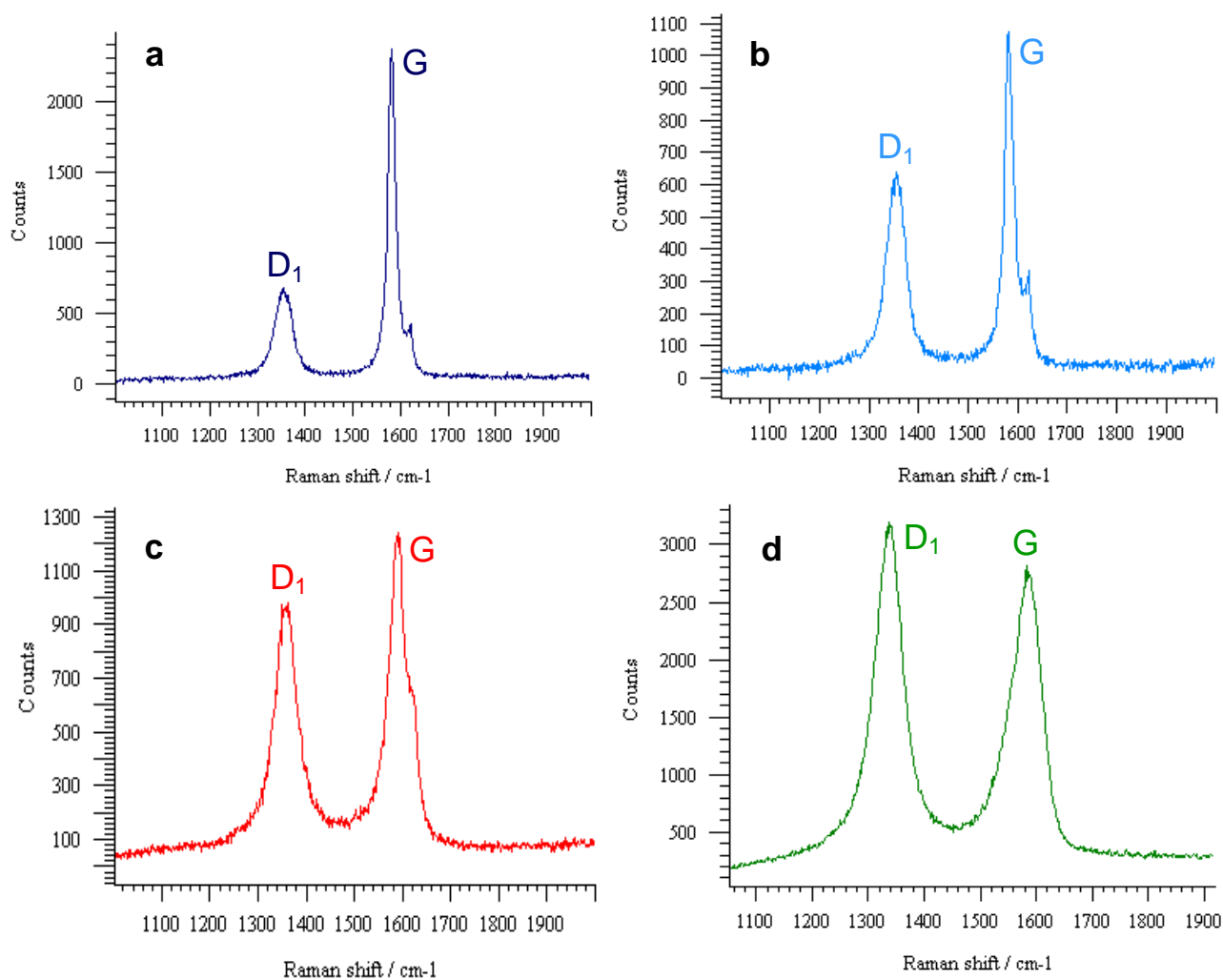


Figure IV-4 : Raman spectra of different types of carbons from Acapulco and Lodran. a) Graphitized carbon in Acapulco (small D_1 band and thin G band), b) partially graphitized carbon in Acapulco, c) disordered carbon in Acapulco and d) very disordered carbon in Lodran.

The systematic association of graphitized carbons with metal suggests that the graphitization process is strongly related to the presence of iron and that graphite formation could result from carbon-iron interactions. Such a possible 'catalytic' graphitization has already been evidenced in anthropogenic carbons by heating a disordered carbon as a char or a coke with iron at 'relatively low' temperatures (about 1600°C, in comparison with the 3000°C required in industrial processes, Albert, 1961; Oberlin et Rouchy, 1971; Blanche *et al.*, 1995 ; Monéger, 1998).

3.2 Nanometre scale structure and nanostructure imaging by HRTEM.

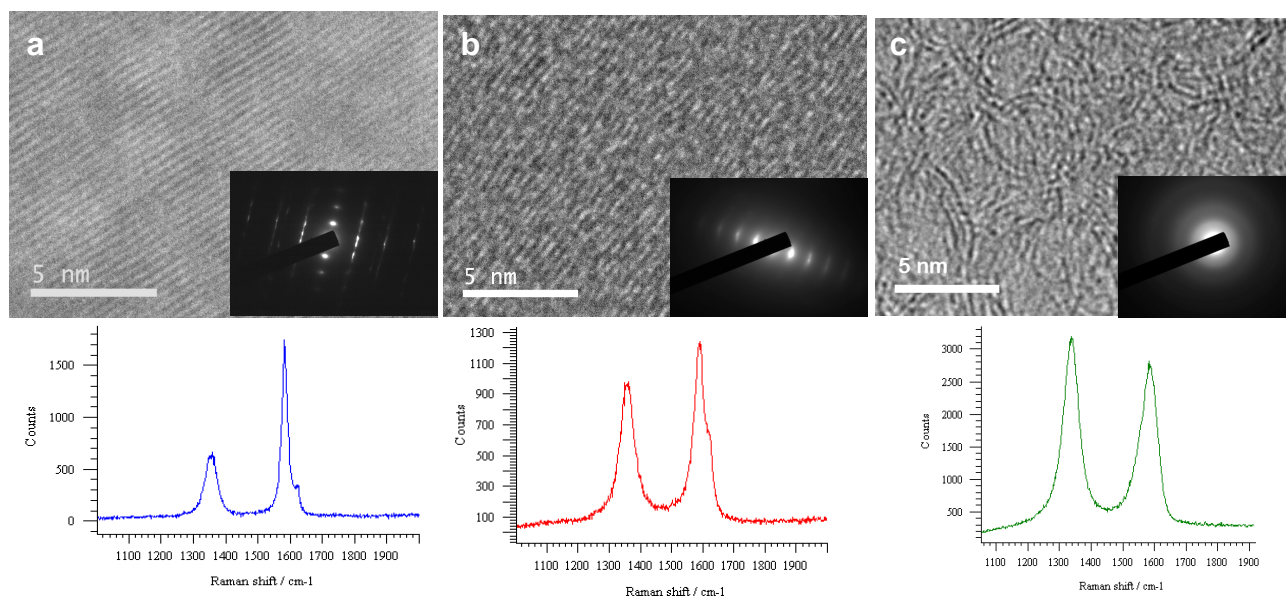


Figure IV-5 : Combination of TEM information (HRTEM images on the top, with SAED patterns in inset) with Raman microspectrometry (spectra on the bottom). Acapulco carbon spectra are in blue and red, and illustrate the variety of the structural order of this object; a characteristic disordered carbon spectrum of Lodran is given in green. Structural Raman data are confronted to the TEM study performed on the FIB sections cut on the very same regions where Raman spectra were recorded (see Fig. 1). In Acapulco, the degree of structural order shows a noticeable variation. a) Highly graphitized carbons constituted by defect-less planar graphene layers (002 LF images) and perfectly stacked following a tri-periodic order (hkl reflections in the SAED pattern), they correspond to the Raman spectra with a weak D band and a fine G band. b) More disordered carbons constituted by short, wavy and weakly stacked graphitic layers; these carbons are lamellar and DEAS patterns recorded on edges (inset) only show 00l reflections and hk bands proving the order is still turbostratic (biperiodic). Their Raman spectra are characterized by more intense D₁ bands and especially larger G band. c) In Lodran, carbons are much more disordered than in Acapulco; their Raman spectra characterized by more intense D bands and by larger G bands. Moreover, HRTEM show a very important structural difference with Acapulco carbons. Lodran carbons systematically show a mesoporous nanostructure (HRTEM image) and a turbostratic structure carbons with short and bended layers, few nanometers long, hardly stacked by 2 or 3 (HRTEM images) and very broad and faint hk rings (SAED pattern in inset).

In Acapulco, HRTEM allows visualizing of highly graphitized carbons constituted by planar graphene layers perfectly stacked (Figure IV-5a) following a tri-periodic order as attested by the presence of hkl reflections in the SAED patterns (inset in Figure IV-5a). This graphite corresponds to the Raman spectra with a weak D₁ band and a fine G band (spectrum below the Figure IV-5a). However, this weak D₁ band cannot be a polishing artefact (Ammar *et al.*, 2012). Indeed, although the hkl reflections confirm that the very fine G band well corresponds to graphite, the existence of a ring in the SAED diagram indicates however a small amount of disorder corresponding to the weak D₁ band. In the same area, other carbons are more disordered. In HRTEM images, these carbons are clearly different from true graphite, because they are constituted by short, wavy and weakly stacked graphitic layers (Figure IV-5b) in which the occurrence of the tri-periodic order is prevented. Only *hk* bands characteristic of a turbostratic (biperiodic) order were observed. The corresponding

Raman spectra are characterized by a more intense D₁ band and especially a larger G band (Figure IV-5b). Furthermore, these TEM images show that the graphitic layers do not exhibit the lamellar nanostructure of graphitizable carbons, but often form a shell around metal particles or “spring out” from metal particles, rather normally to their surface (Figures IV-6). This strongly suggests genetic relationships between these carbons and metal, as is the case for catalytically formed carbons, such as carbon nanotubes or nanofibres (Monthieux, 2006). Moreover, these carbons reproduce the crystallographic variety (from disordered carbons to graphite) found in experimental catalytic carbons obtained by heating a disordered carbon with iron above 900°C in order to obtain experimental analogues of these meteoritic carbons (Charon *et al.*, submitted).

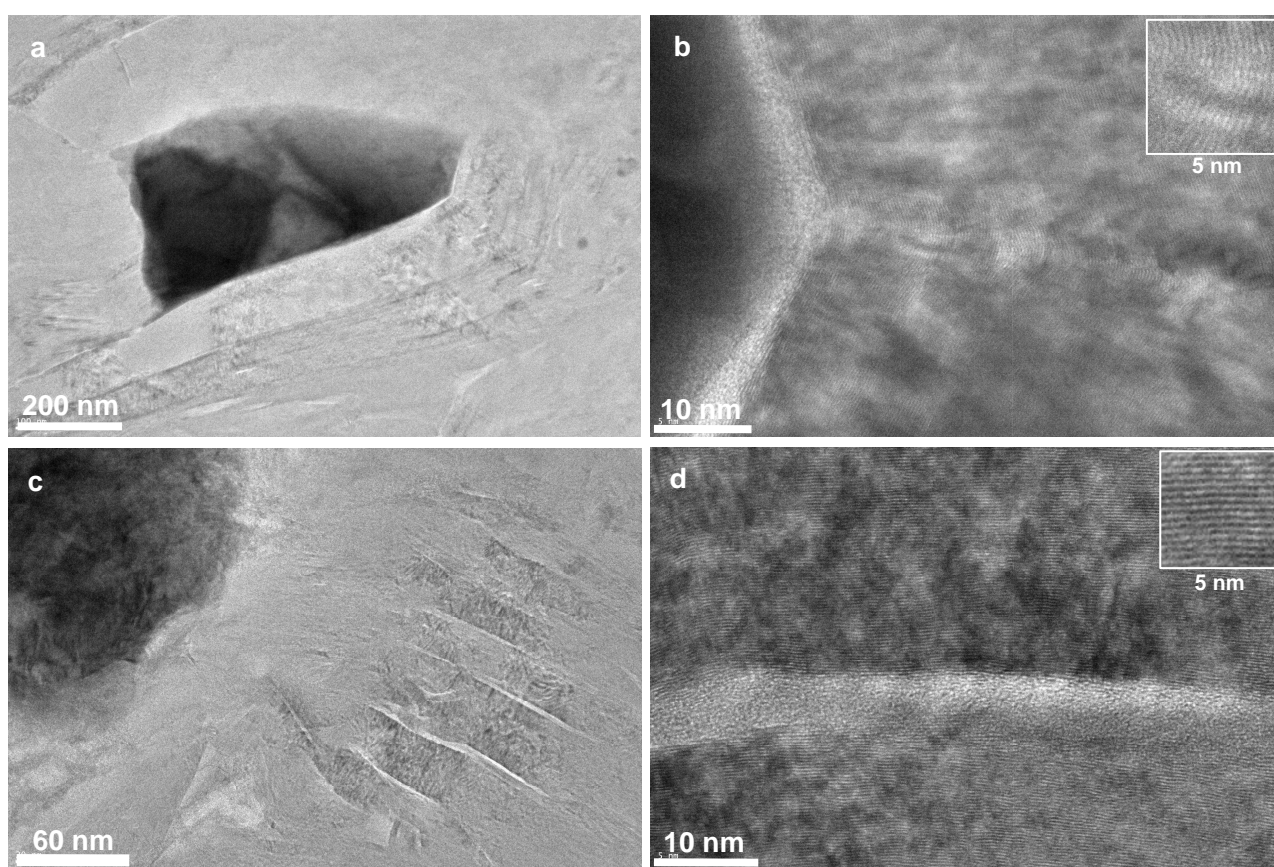


Figure IV-6 : TEM micrographs of carbon-metal interfaces in Acapulco. a) Graphitic layers, parallel to the interfaces, tend to form a shell around metal particles, b) zoom of previous image (in inset, the HRTEM image show the layers are still weakly wrinkled), c) for some grains, graphitic layers seem to “spring out” from metal particles normally to the interface, and d) zoom of previous image showing the excellent stacking of long graphene layers.

Lodran carbons are homogeneous structurally and nanostructurally. Despite estimated peak temperatures higher than in Acapulco, carbons appear systematically more disordered than even the most disordered ones in Acapulco (Figure 6c). Their nanostructure is typical of mesoporous turbostratic carbons. *Sensu stricto* graphite was never observed. Interestingly, the structure of metal

grains associated with carbon is also different at the nanometer scale. In Acapulco, metal nanograins exhibit a structure reminiscent of sub-micrometer scale Widmandstätten figures with platelets of 10-100 nm width (Figure IV-7a). By contrast, the Lodran metal grains are rounded (Figure IV-7b), larger than those of Acapulco and no phase relationship between metal and carbon has been observed, suggesting the absence of interaction. The temperature at which the turbostratic carbons and the metal were put in contact is thus probably lower that required to have carbon-metal interactions (Charon *et al.*, submitted).

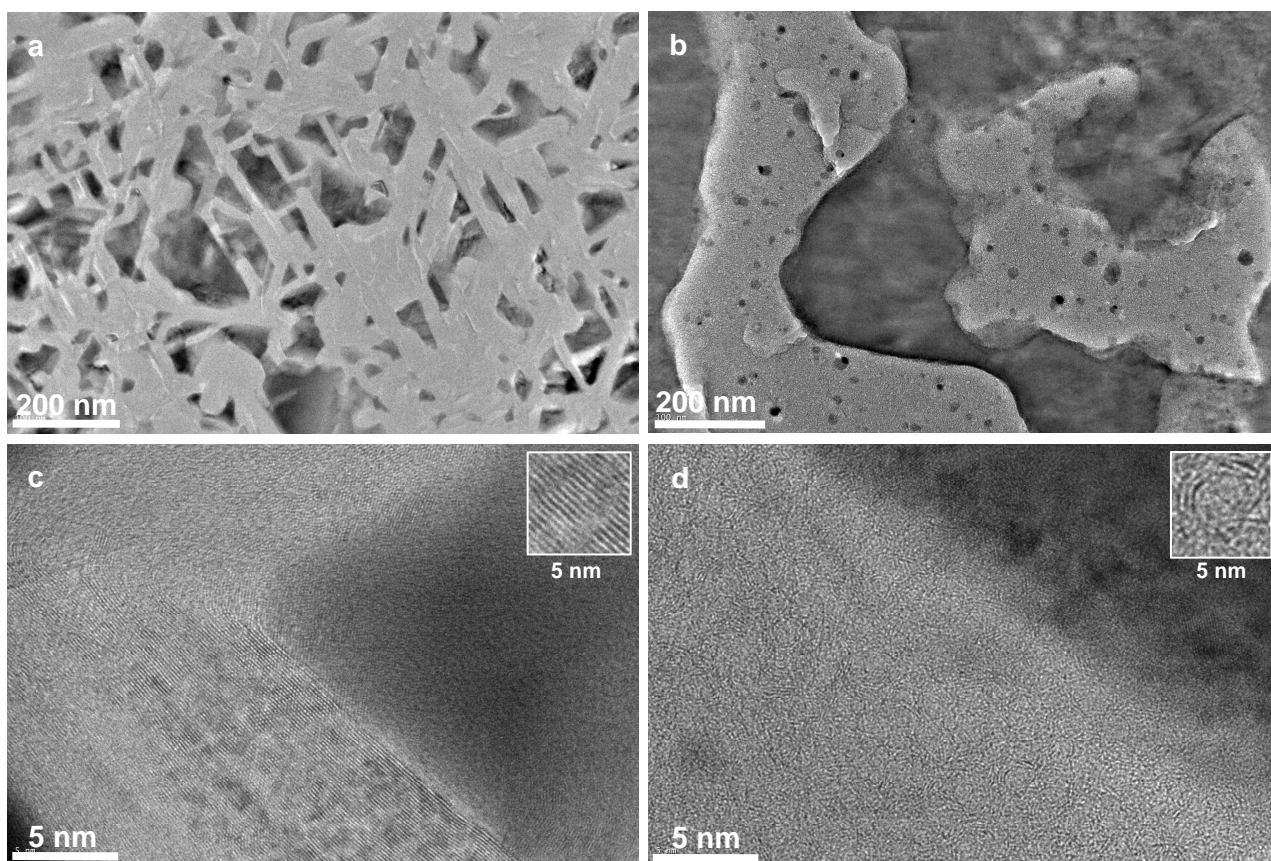


Figure IV-7 : TEM images showing different carbon-metal interfaces in Acapulco (a-c) and of Lodran (b-d). (a) and (b) : bright-field images where carbon appear in light grey and metal in dark grey. (a), carbon seems to replace elongated metal crystals analogous to the low-Ni metal phase in a Widmandstatten-like figure (b), carbon appears as veins, which seemingly fill voids or fracture inside the metal grain having a rounded nanostructure. High magnification high resolution 002 LF images (c and d) show a geometrical relationship between graphene layers and metal surface (Acapulco, c), and the absence of such a relation in Lodran (d) voids in the metal are only filled by a still mesoporous disordered carbon.

3.3 C and N isotopic composition.

In Acapulco, an extremely large variation of C isotopic composition was found with $\delta^{13}\text{C}$ values included between -56 ‰ and +38 ‰ (Table IV-2, Figure IV-8). These values are comparable to and extend the range of values reported previously (El Goresy *et al.* 1995, 2005). Both sets of data show a peak of distribution around chondritic values between -10‰ and -15‰. Since we

analysed a comparable number of grains, the slight difference in the shape of the distributions (Figure IV-8a and IV-8b) is probably due to a sampling effect. Indeed, El Goresy *et al.* (1995, 2005) measured predominantly spherulitic carbon (“rosettes”), whereas we tried to sample more equally all the carbon occurrences. Because it is difficult to evaluate the proportions of the different morphologies of carbons, we use both data sets together in the following (Figure 9c). In Lodran, the range of $\delta^{13}\text{C}$ values is not as large and notably lacks the most positive values. $\delta^{13}\text{C}$ values extend from -39 ‰ to -1 ‰. Again, the most frequent value of $\delta^{13}\text{C}$ is in the range of the insoluble organic matter of chondrites. When taking together the Acapulco and Lodran data, this value is between -12 ‰ and -14 ‰, close to that of insoluble organic matter (IOM) of Tagish Lake, reduced CV, heated CM and unequilibrated ordinary chondrites (Alexander *et al.* 2007).

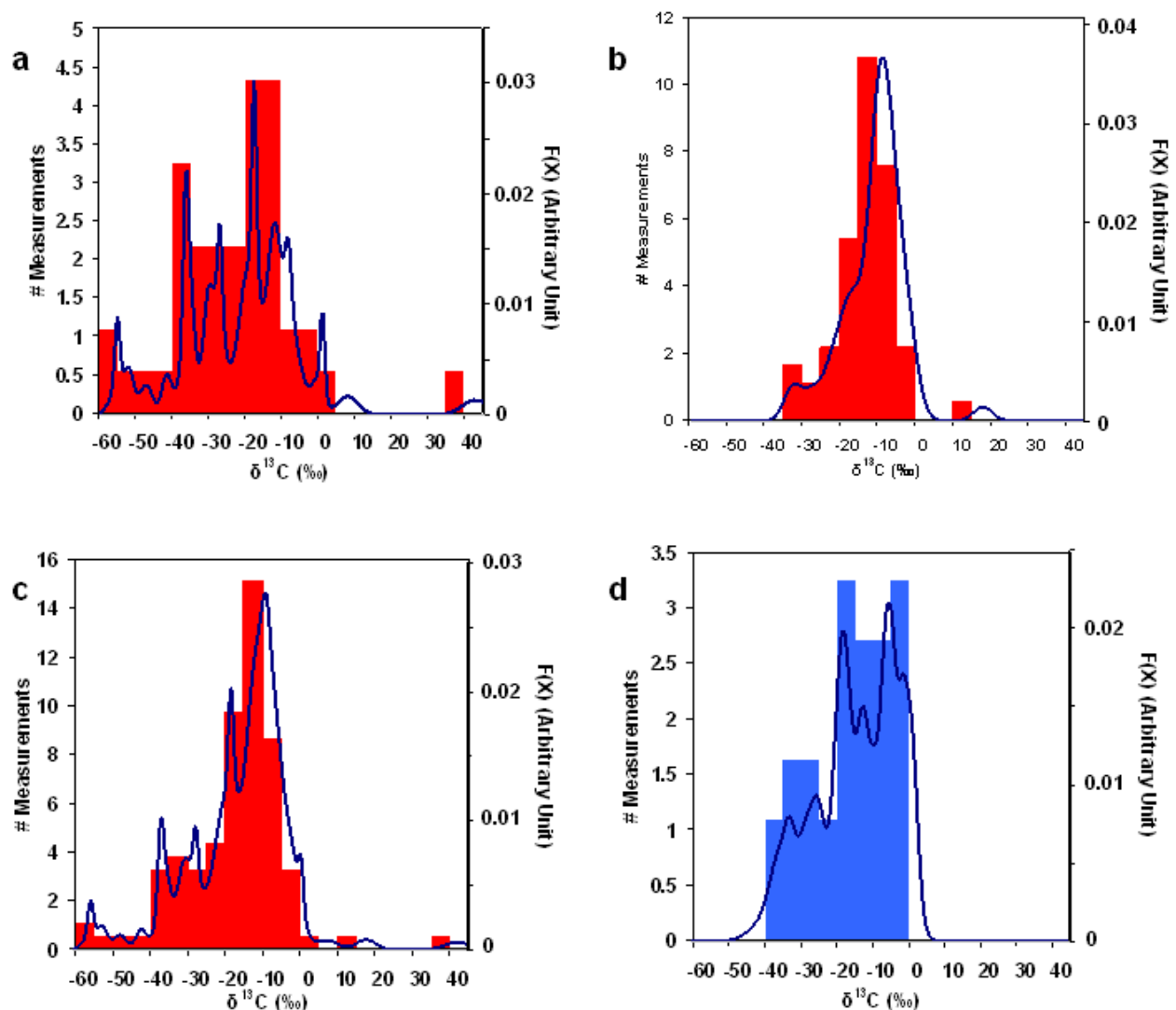


Figure IV-8 : C isotopic composition of carbons in Acapulco (a-c) and Lodran (d) shown as histograms overlain with cumulative probability density curves (dark blue), which take into account the analytical error. a) Acapulco, this study, b) Acapulco , El Goresy *et al.* 2005, c) Acapulco, this study + El Goresy *et al.* 2005, d) Lodran, this study.

The N isotopic compositions reported here for carbons from Acapulco and Lodran compare well with previous results (Grady *et al.*, 1993; El Goresy *et al.*, 1995, 2005). $\delta^{15}\text{N}$ values in Acapulco range between -162 ‰ and -107 ‰ for carbon grains and between -125 ‰ and -13 ‰ for carbon veins. In Lodran, $\delta^{15}\text{N}$ values spread out between -123 ‰ and +22 ‰, a range comparable to that of veins in Acapulco. A higher abundance of high $\delta^{15}\text{N}$ values in Lodran agrees with bulk measurements shifted towards positive $\delta^{15}\text{N}$ compared to Acapulco (Grady *et al.*, 1993). However, we evidence here a broadly similar range between the two meteorites and the negative $\delta^{15}\text{N}$ component, characteristic of Acapulco, has also been found in Lodran, an additional evidence of the common parentage of these two meteorites. Because Lodran carbons are highly similar in structure and nanostructure to carbon veins in Acapulco, this suggests that both meteorites contain a similar carbon component in veins, but that the graphitized component with low $\delta^{15}\text{N}$ values of Acapulco is absent in Lodran. N concentrations in carbons vary between ~ 2 wt%, a value typical of chondritic IOM (e.g. Robert et Epstein, 1982, Alexander *et al.* 2007), and ~ 300 ppm in both Lodran and Acapulco. The more graphitized carbon grains from Acapulco tend to have lower N concentrations (≤ 5000 ppm) than those in veins. In Figure IV-9, $\delta^{15}\text{N}$ is shown as a function of the inverse of nitrogen concentration. In such a graph, mass balance calculations show that a mixture of two components appears as a straight line, hereafter referred to as a mixing line. Carbons in Lodran define a mixing line between a nitrogen-poor carbon (~ 300 ppm) with $\delta^{15}\text{N}$ value ~ -130 ‰ and a nitrogen-rich component having a N concentration (~ 2 wt%) and a $\delta^{15}\text{N}$ value ($\sim +10$ ‰) akin to those of the insoluble organic matter of type 1 and 2 carbonaceous chondrites (Alexander *et al.* 2007), hereafter C1-C2 IOM. By contrast, carbons in Acapulco define two domains. The first domain corresponding to carbon veins can be described by a mixture between the Lodran endmember akin to C1-C2 IOM and a component of low $\delta^{15}\text{N}$ value (-130 ‰) but still fairly high N concentration (~ 5000 ppm). The second domain corresponds to the carbon grains, which have a roughly constant $\delta^{15}\text{N}$ value at about -130 ‰ and a nitrogen concentration decreasing from ~ 5000 ppm down to 300 ppm. Carbon grains with the lowest $\delta^{15}\text{N}$ value and N concentration have similar isotopic systematics with the second mixing endmember in Lodran. This low $\delta^{15}\text{N}$ component has an isotopic composition similar to that reported for Acapulco metal, which is sometimes attributed to the contribution of nitrogen from the carbons (El Goresy, pers. comm.).

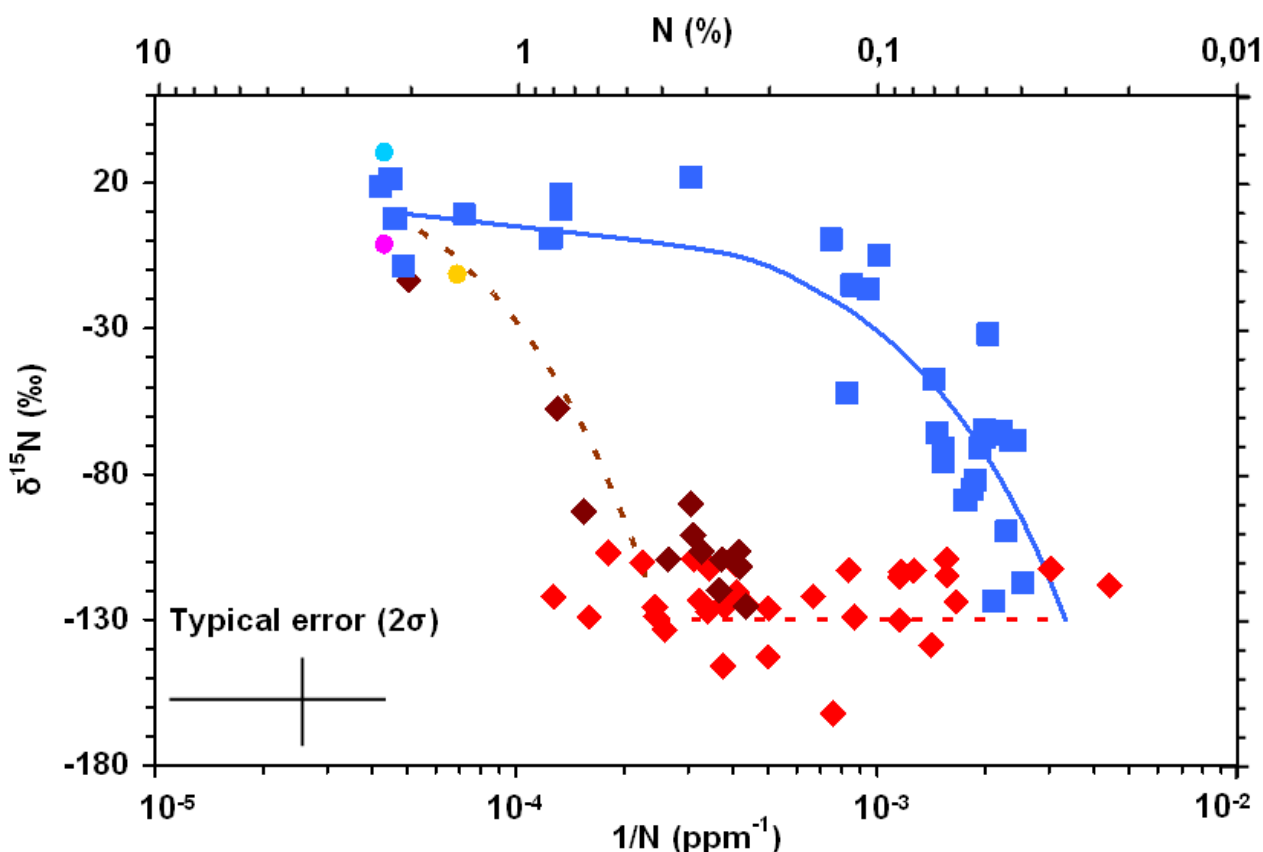


Figure IV-9 : Nitrogen isotopic composition of carbons ($\delta^{15}\text{N}$) as a function of N concentration. Red diamonds: coarse carbon grains in Acapulco, brown diamonds: veins in Acapulco, blue squares: carbons in Lodran. Disordered carbons in Acapulco and Lodran plot along mixing lines (brown dashed line, Acapulco ; blue plain line, Lodran) between a common endmember with \sim chondritic composition and an endmember with low $\delta^{15}\text{N}$ \sim -130‰. Blue, pink and orange dots are carbonaceous chondrite IOM from Orgueil (CI), Murchison (CM) and MET 96503 (OC), respectively (data Alexander *et al.* 2007).

We did not find any simple correlation between C and N isotopes (Figure IV-10) nor between isotopic composition and structure. Still, veins filled with mesoporous turbostratic carbon seem to be more frequently associated with high $\delta^{15}\text{N}$ and low $\delta^{13}\text{C}$ values, whereas more graphitized carbon grains tend to have more negative $\delta^{15}\text{N}$. These trends suggest that isotopic fractionation and structural evolution are related but the lack of clear correlation indicates that all these parameters ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ and structure) are probably controlled by independent mechanisms.

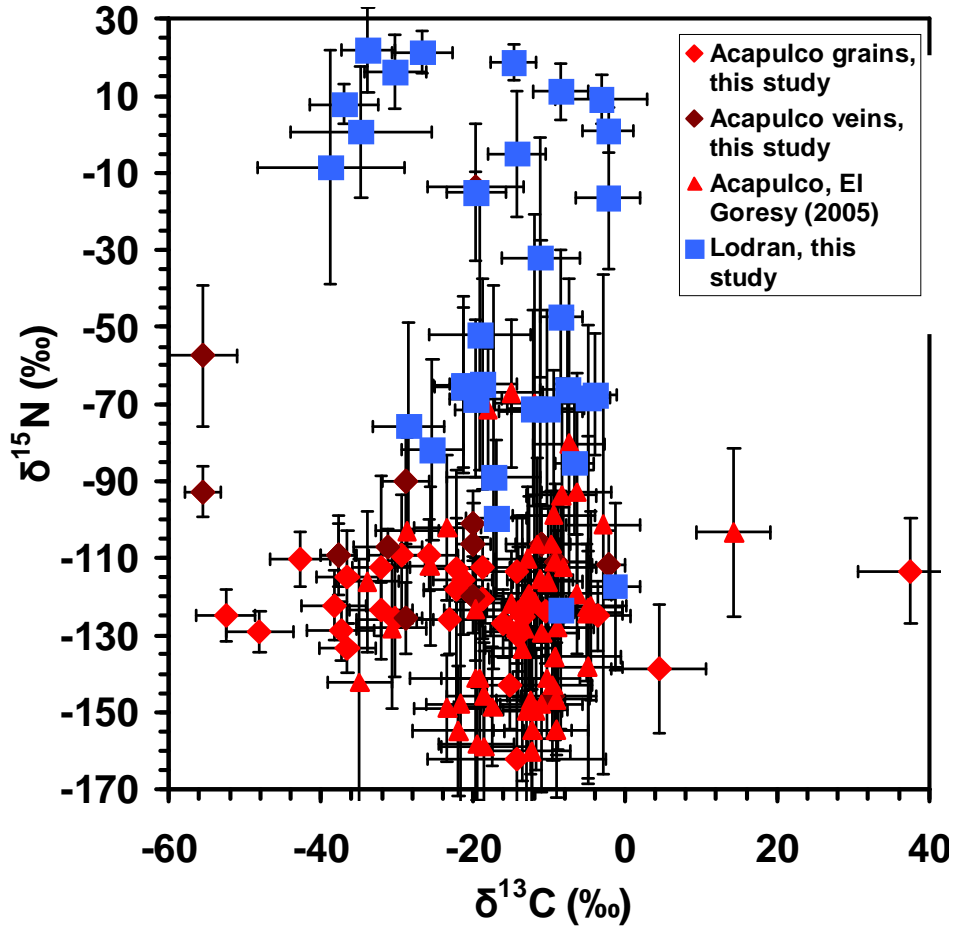


Figure IV-10 : Nitrogen isotopic composition as a function of carbon isotopic composition of carbons. Symbols similar to Fig. 10. Additional red triangles are from El Goresy *et al.* (2005).

4. DISCUSSION.

4.1 Evidence for late emplacement and migration of carbonaceous matter.

Because the structure of carbons is a thermometer *a maxima*, peak heating temperatures can be deduced from the extent of carbon organization and compared with those deduced from petrological indicators. Evidence of partial melting at the FeNi-FeS cotectic in Acapulco (Palme *et al.*, 1981 ; Zipfel *et al.*, 1995 ; McCoy *et al.*, 1996, 1997a,b ; Mittlefehldt *et al.*, 1996 ; Patzer *et al.*, 2004) requires a peak temperature of at least $\sim 1000^{\circ}\text{C}$. Further suggestions of limited silicate partial melting (e.g. Zipfel *et al.*, 1995; Mittlefehldt *et al.*, 1996) indicate that Acapulco did not undergo temperatures higher than 1150°C , usually taken as the peak temperature reached at the location of Acapulco (e.g. Touboul *et al.* 2009). By contrast Lodran exhibit significant troilite and

plagioclase depletions, attributed to both FeNi-FeS and silicate partial melting with subsequent migration. These depletions are also seen in the distribution of chalcophile and siderophile elements, as well as those of incompatible lithophile elements (Mittlefehldt *et al.* 1996, Floss 2000, Patzer *et al.* 2004). Lodran can thus be considered as a residue of partial melting at temperatures between 1200°C and 1300°C (Floss 2000, Patzer *et al.* 2004).

In the present work, different carbon organizations were observed by combined Raman microspectrometry and TEM in Acapulco and Lodran. Acapulco carbons have lamellar nanostructures and are more or less graphitized, whereas carbons in Lodran are mesoporous and turbostratic (not graphitized at all). In neither case the peak heating temperatures estimated from petrology should not be high enough to obtain graphite by a pure thermal process. Indeed, the temperature of pure thermal graphitization is 3000°C at atmospheric pressure for graphitizable carbons, i.e. with a pre-existing lamellar nanostructure characteristic of oxygen-free precursors (Oberlin, 1989, Rouzaud and Oberlin, 1989). Even at this temperature, oxygen-rich organic matter such as meteoritic IOM (e.g. Derenne *et al.*, 2005) cannot be graphitized and is considered a non graphitizable carbon (Oberlin, 1989; Rouzaud and Oberlin, 1989). However, graphite can be obtained from such precursors non graphitizable by pure thermal processes if high pressures (3 GPa) are applied (Beyssac *et al.*, 2003) or in presence of iron (Albert, 1961; Oberlin et Rouchy, 1971; Blanche *et al.*, 1995; Monéger *et al.*, 1998) and at much lower temperatures (\ll 1500°C). In these cases, graphitization is allowed by a drastic change from a porous to a lamellar nanostructure. Consequently, in order to obtain the lamellar nanostructures observed in Acapulco carbons, the A-L parent-body should have undergone pressure or catalysis. In a parent-body such as that usually considered for acapulcoites and lodranites (10-100 km) and at a 10 km depth (e.g. Touboul *et al.* 2009), the lithostatic pressure is in the 0.3-3 MPa range, which is low enough to consider that pressure-induced graphitization is limited. By contrast, carbons are systematically in contact with metal in Acapulco and Lodran. Catalysis thus appears a likely process to obtain graphitized carbons. Our experimental study of catalytic graphitization of laboratory analogs (Charon *et al.*, submitted) demonstrates that the graphitization degree depends on temperature in the 650-1600°C range. Whereas catalytic graphitization remains practically nil at 650°C, it is extensive above 1000°C. This agrees with the presence of highly graphitized carbons in Acapulco and a peak temperature above the troilite solidus (988°C). However, the peak temperature expected from silicate melting in Lodran is higher than 1150°C, thus organic carbon in contact with metal should have been extensively graphitized at this temperature, which does not fit our observations. Indeed, graphite is never observed in Lodran. Rosettes are absent and carbon is systematically disordered with turbostratic mesoporous nanostructure and is only present as veins in fractures or at grain

boundaries. Thus catalytic graphitization by FeNi alloy did not take place in Lodran, which means that organic matter was not present at the maximum temperature recorded by silicate melting, but was emplaced afterwards. The sole occurrence of carbon in veins suggests that Lodran carbons were introduced by migration of a viscous organic fluid (such as light hydrocarbon components produced during oil formation from terrestrial kerogens submitted to catagenesis) when the metal was cold enough ($< 650^{\circ}\text{C}$) to prevent any catalytic graphitization process.

4.2 Carbon multiscale organization controlled by carbonization versus graphitization.

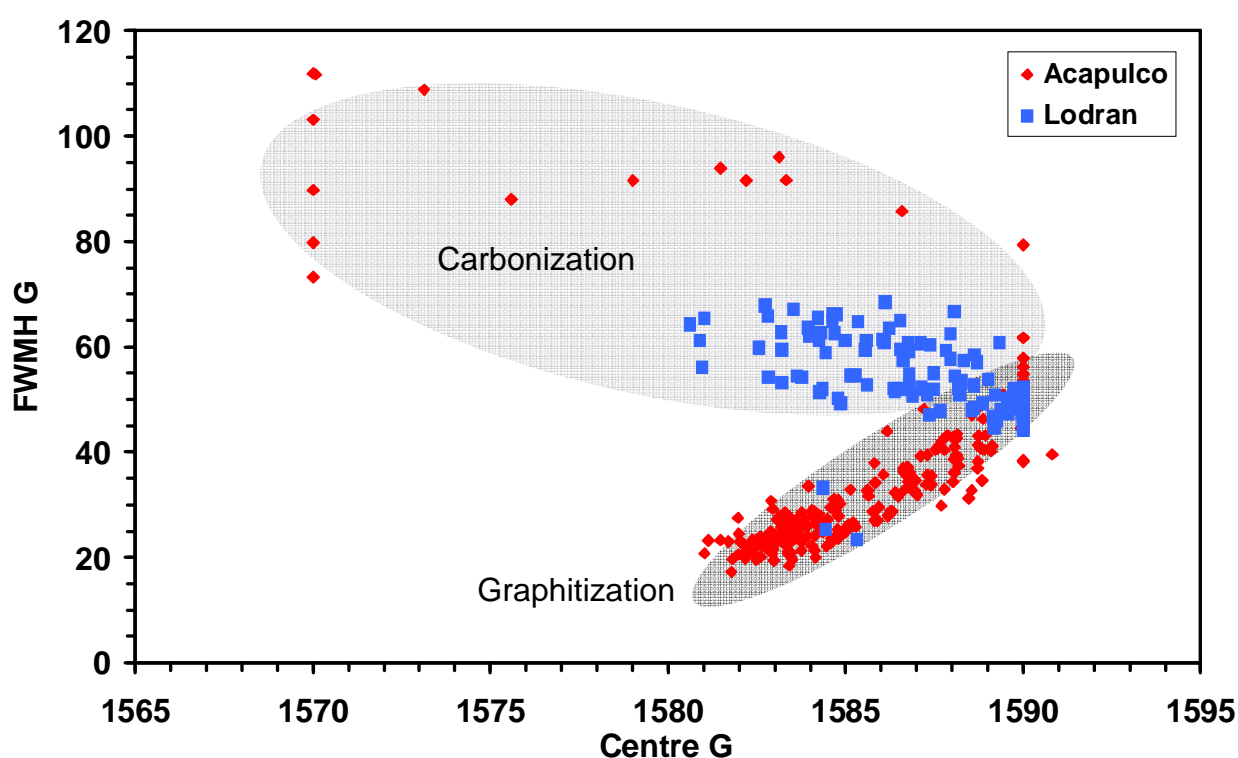


Figure IV-11 : Raman data recorded on A-L carbons. G-FWHM of Acapulco and Lodran *versus* the G band position. The representative points of Acapulco and Lodran carbons are clustered within two regions, respectively. These regions (dark grey and light grey, respectively) represent the structural evolution during carbonisation (formation of a pure carbon) and during graphitisation (development of the graphite tri-periodic order); as defined from measurements on experimental analogues (disordered carbon-iron blends heated from 600 to 1200°C) (Charon *et al.*, Carbon, in prep.)

Our experimental work on IOM analogs reveals that the combination of G-FWHM and G band position from Raman spectra can be used to distinguish *sensu stricto* graphitization from carbonization (Figure IV-11, Charon *et al.* submitted, Rouzaud *et al.* 2012). Whereas broad G bands with $\text{FWHM} > 40 \text{ cm}^{-1}$ and a large range of G band position correspond to the carbonization field, graphitized carbons have narrow G bands with $\text{FWHM} \leq 20 \text{ cm}^{-1}$ with position near that of true graphite (G-FWHM $\sim 17 \text{ cm}^{-1}$ and position at 1581 cm^{-1}). The distribution of G-FWHM and G band

positions in Lodran and Acapulco indicates that most carbons in Acapulco are strongly graphitized, whereas those in Lodran are dominantly carbonized only (Figure IV-11). Still, some carbonized carbons were detected in Acapulco, which usually correspond to carbon veins, such as those in Lodran. Having similar C, N isotope systematics, this suggests a common origin by migration in a fluid state and subsequent carbonization of an organic veneer.

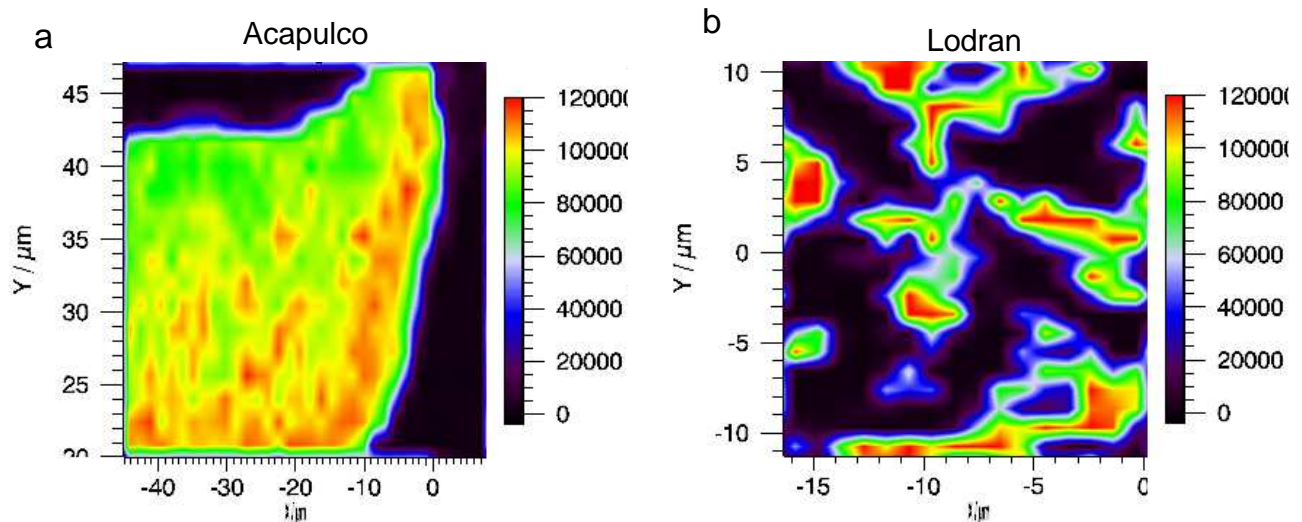


Figure IV-12 : Raman mappings (false colours going from the blue representing highly graphitized carbon to the red characteristic of less graphitized carbon; metal in black) of carbon in a) an Acapulco and b) Lodran polished section.

A catalytic origin of highly graphitized carbons in Acapulco agrees with the spatial distribution of graphitic carbons and their relationship with FeNi metal phases. Raman maps of the FWHM of the G band show that the degree of structural order (“graphitization degree”) increases when the distance with the metal decreases (Figure IV-12).

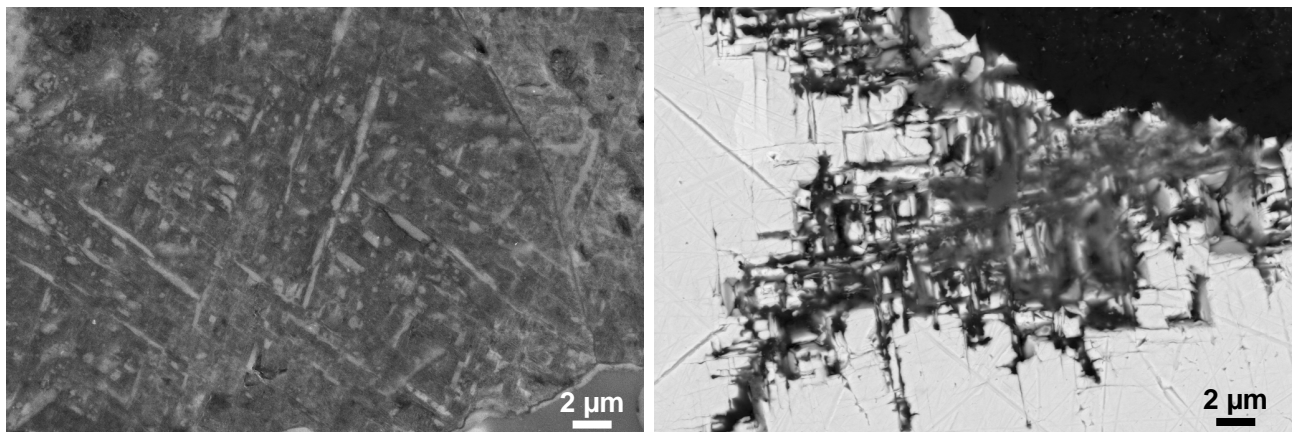


Figure IV-13 : Backscattered electrons SEM micrograph of carbon grains (on the left) and veins (on the right). Carbon is in possible replacement of Widmanstatten figures in the metal.

This is notably the case in disordered carbons in veins and at the edge of coarse carbon

grains and Rosettes. The latter two show a different systematic with a highly graphitized core, but again this extent of graphitization is associated to the presence of numerous nm-sized metal inclusions and to the possible replacement of Widmanstätten figures (Figure IV-13). TEM images show that highly graphitized layers are associated with metal, either as a shell around metal nanoparticles or as radiating lamellae seemingly expelled from metal grains (Figure IV-7). This indicates a genetic link between graphitized carbons and metal. The highly graphitized carbons could result from a decomposition of iron carbide or from a dissolution-reject mechanism responsible for a so-called 'catalytic' graphitization. It has been shown that when iron is totally melted, catalytic graphitization is favoured (Blanche *et al.*, 1995) but our up-to-date experiments show that when iron was not totally melted, decomposition of iron carbide could be favoured (Charon *et al.*, submitted). Widmanstätten-like figures in Acapulco metal, also observed at the nanoscale (Figure IV-7), the lack of a preferred orientation of metal grains (Dobrica *et al.*, 2008; Bascou *et al.* 2008) and temperatures lower than 1150°C indicate limited melting of metal grains and solid-state redistribution of Ni. This suggests that graphitization occurred in the solid state, possibly by iron carbide decomposition or by solid state Fe-C interdiffusion. We note here that graphite crystallites seem to replace Widmanstätten-like figures in numerous cases, both at the sub- μm scale and at the several μm scale (Figures IV-7, IV-13) in agreement with this hypothesis.

By contrast turbostratic mesoporous carbons in Lodran are systematically associated with rounded metal grains at the nanoscale (Figure IV-7). In addition, FeNi metal in Lodran is known to have a close to chondritic Ni content. These observations suggest that the carbonized but non-graphitized carbons are in close contact of metal grains with a higher temperature history than those in Acapulco, including possible evidence of partial melting. Therefore carbons should have been highly graphitized unless they were emplaced after a significant amount of metal cooling. Still, these carbons are not pristine completely disorganized organic matter but underwent a significant amount of carbonization indicating that the temperature was still higher than about 500°C, in agreement with the 650°C estimates from our catalysis experiments

4.3 Origin of organic matter and production of char residues and effluents.

The nanostructural properties of carbons in Lodran are similar to bitumen found in metamorphic source rocks of oil. On Earth, organic matter (kerogen) is naturally carbonized during catagenesis and produces solid char residues and liquid and gaseous effluents (H_2O , CO_2 and hydrocarbons) (Durand B., 1980; Vandenbroucke, M. and Largeau, C., 2007). These light hydrocarbon fractions can migrate and eventually be trapped to yield "bitumen" filling of fractures or forming veins. During ulterior metagenesis, these bitumens undergo a secondary carbonization

and result in new solid residues (usually called "pyrobitumens") and new light hydrocarbon effluents. The case of chondritic IOM submitted to metamorphism is probably similar. Carbonization and release of such light effluents are known to produce significant amount of carbon isotope fractionation, usually well explained with Rayleigh distillation models. Because both C and N isotopes suggest a relationship with chondritic IOM, we investigate whether carbonization of IOM can explain the range of observed $\delta^{13}\text{C}$. To do so we used a two steps Rayleigh distillation model. (1) In a first step, IOM is carbonized when submitted to high temperature and both a residual "immobile" polyaromatic char, considered here as the "primary char", and mobile light hydrocarbons effluents, which can migrate within fractures are produced. The C isotopic compositions of the primary char and of the effluents are evaluated as a function of C loss during carbonization of IOM using a first Rayleigh distillation step. (2) In a second step, the light effluents are carbonized to produce a pyrobitumen, corresponding to a "secondary char". The C isotopic composition of the residual effluents and the newly produced pyrobitumen is again modelled using a Rayleigh distillation, where the $\delta^{13}\text{C}$ is calculated as a function of C loss from the effluents. In this scenario, carbons in Acapulco are expected to result from the catalytic graphitization of both the primary chars and a fraction of secondary pyrobitumen produced from the light effluents without significant migration, whereas those in Lodran should be dominated by the secondary pyrobitumen, produced from the light effluents after migration. The fractionation factor taken in the Rayleigh distillation calculations is assumed to be the methane-kerogen equilibrium fractionation factor. Indeed, methane is probably the dominant C-bearing species released during carbonization. In the case of terrestrial kerogens, C is dominantly released as CO_2 and hydrogen as H_2O , and small hydrocarbons released include methane but also larger molecules such as ethane (C_2H_6). However chondritic IOM has a different atomic structure and exhibits numerous small aliphatic chains such as methylene bridges (Derenne and Robert in 2010). The natural carbonization of such precursors will mainly release light hydrocarbons, as methane, as principal effluents. In addition the highly reducing conditions in the A-L parent body is likely to favour the release of hydrogen as methane rather than water. Finally, having a large fractionation factor, methane is likely to be the species that dominates the isotopic fractionation. The fractionation factor used in our calculation is estimated from experiments on terrestrial kerogens (Sackett, 1978; Andresen *et al.*, 1995; Whiticar, 1996) in agreement with Remusat *et al.* (2012). Calculations were done at 900°C . Subsequent catalytic graphitization in Acapulco is unlikely to introduce any additional isotopic fractionation. Indeed (1) graphitization of both graphitizable anthracene-based cokes and non-graphitizable saccharose-based cokes during heat treatment at temperatures up to 2900°C does not show appreciable isotopic fractionation (Charon *et al.* submitted) and (2) our catalytic graphitization experiments do not show

large additional isotopic fractionation (Charon *et al.* submitted). For the secondary carbonization, we use an initial $\delta^{13}\text{C}$ value for the methane effluent, which corresponds to that of methane produced by a 50% loss of carbon atoms from the IOM in the first carbonization step. This reasonably corresponds to most hydrogen atoms being released as methane.

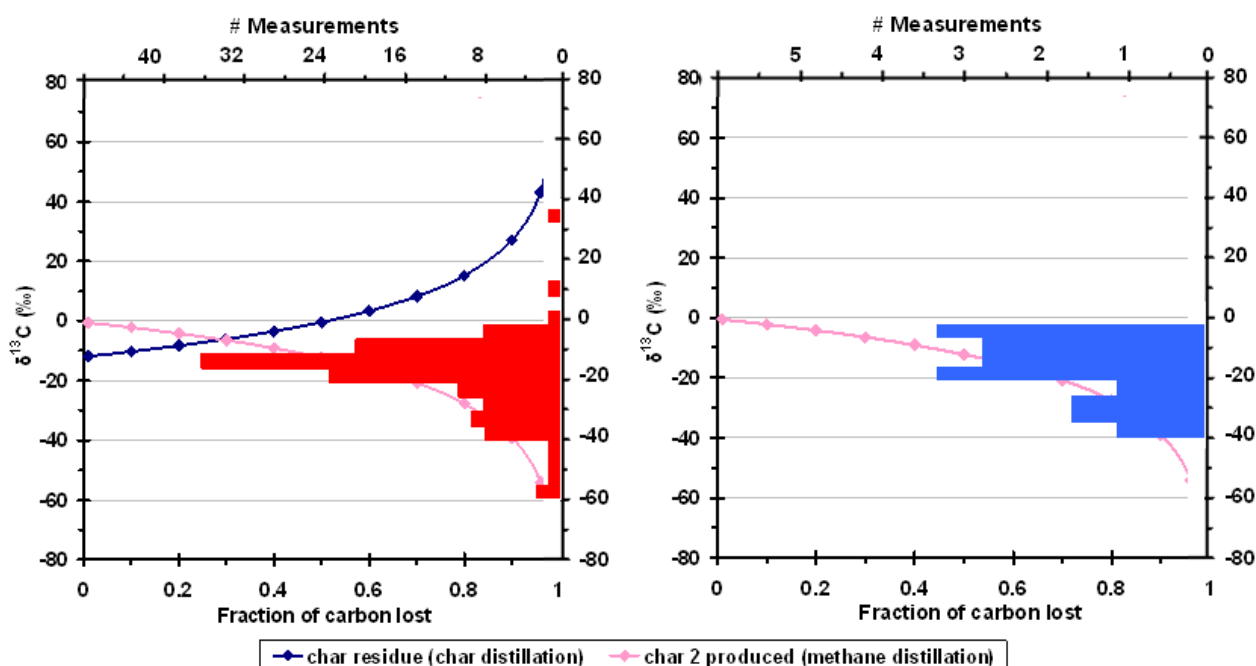


Figure IV-14 : Evolution of the carbon isotopic composition during carbonization of a chondritic IOM precursor compared with the distribution of $\delta^{13}\text{C}$ in Acapulco (a) and Lodran (b). Blue curve: isotopic composition of the char residue produced during Rayleigh distillation of the IOM precursor (see text). Pink curve: isotopic composition of the pyrobitumen produced by Rayleigh distillation of the methane effluent produced in the first distillation (see text). The Acapulco dataset is well reproduced by a contribution of both types of carbon. Carbons in Lodran are well explained by the sole contribution of the pyrobitumen. In both cases, various amount of carbon loss produce the observed distributions.

As shown in figure IV-14, the model reproduced well the range of measured $\delta^{13}\text{C}$ in both Acapulco and Lodran carbons. The peak of $\delta^{13}\text{C}$ values around that of chondritic IOM indicates the dominant contribution of carbons produced at small carbon atom losses, typically lower than or around 50% during the first carbonization step, as expected. The excursion towards negative values down to $\sim -50\text{‰}$ indicates the contribution of secondary pyrobitumen, which is dominant in Lodran, again as expected. This is also in agreement with disordered carbons having $\delta^{13}\text{C}$ values dominantly lower than or equal to the IOM value. The presence of $\delta^{13}\text{C}$ values higher than that of IOM in Acapulco agrees with a large proportion of primary char residues. However, the highest $\delta^{13}\text{C}$ values in Acapulco require losses of C atoms from IOM higher than 90%. This can be explained if additional H atoms are introduced to enhance the production of methane, in a

disproportionation process. In this case water could be a possible source of hydrogen provided the IOM/water concentration ratio is still in agreement with the highly reducing conditions in A-L. Such an initial organics-water ice association has already been inferred for CM chondrites (Remusat *et al.*, 2007) and agrees with a common origin of organic and water molecules by gas-grain chemistry in the cold regions of the protoplanetary disk or the cold interstellar medium. Water and IOM would thus have been incorporated or introduced simultaneously in the A-L parent body. Alternatively, large C losses can be achieved by flash pyrolysis and would be in agreement with an impact introduction of chondritic IOM in the A-L parent body. Finally, the calculations were done at 900°C, whereas carbonization temperatures in Lodran are expected to be not higher than 650°C. This difference does not change any of the conclusions and could only result in even lower endmember $\delta^{13}\text{C}$ since isotopic fractionation factors increase with decreasing temperature.

In the framework of this model, the nitrogen isotopic composition can be understood if the nitrogen speciation is taken into account. According to the most recent and reliable structural model of chondritic IOM, two main nitrogen speciations are present in IOM: nitriles (C-N triple bonds) and pyrroles (heterocyclic N) with a pyrrole/nitrile ratio ~ 5 (Derenne and Robert, 2010). Pyrroles are thermally much more stable and refractory, and should be preferentially concentrated in chars, and subsequently in graphite produced from these chars, whereas chemical bonds in nitriles are more fragile, thus nitrile should be more labile and more efficiently released with the effluents. Consequently, the negative $\delta^{15}\text{N}$ of most Acapulco graphites could be related to the persistence of a noticeable concentration of pyrrolic N in the chars from the primary carbonization. Eventual further graphitization of these pyrrole-enriched chars implies only a nitrogen loss (by pyrrole cracking and formation of "defect-less" polyaromatic layers) without additional nitrogen isotope change. This well agrees with the small variation of $\delta^{15}\text{N}$ in Acapulco samples. In contrast, carbonisation of effluents could be responsible for a large $\delta^{15}\text{N}$ variation, if the effluents contain a variable proportion of nitrile. The first effluents are likely to have a higher nitrile proportion than the last effluents released from the partially carbonized IOM already enriched in pyrroles. Such a mixture between effluents having N derived from both nitriles and pyrroles and effluents having N only derived from the cracking of pyrroles can explain the mixing line (Figure IV-9) between the N-rich carbons and the N-poor carbons in Lodran. Both would be turbostratic carbons formed by carbonization of effluents but would contain a higher proportion of nitrile-derived N when richer in nitrogen. As expected in this case, the low N endmember has the N isotopic composition of the pyrroles as seen in Acapulco (the last effluents released by a carbon having no more than 300 ppm N. Whether the N-rich endmember corresponds to an effluent with N only derived from nitriles or an effluent with N derived from both pyrroles and nitriles in the initial proportions of the bulk IOM

remains not entirely determined. We favour the second possibility for three reasons. First, the N concentration in this effluent is close to that of the bulk CI-CM IOM (several wt%, e.g. Robert and Esptein, 1982, Alexander *et al.* 2007), whereas nitriles represent no more than 1/5 of the initial nitrogen in IOM (i.e. less than about 0.5 wt%). The second reason is that the $\delta^{15}\text{N}$ value of this endmember being close to +10 - +20 ‰ is in good agreement with the bulk CI-CM IOM (e.g. Alexander *et al.* 2007). In this case, using a pyrrole/nitrile ratio of 5 (Derenne and Robert, 2010) and a composition of pyrroles of -150‰, we can calculate a $\delta^{15}\text{N}$ value of pure nitrile nitrogen of +915 ‰. Again this value is not unreasonable since (1) it agrees well with typical ^{15}N -rich hotspots in CI-CM IOM as observed by NanoSIMS imaging (Busemann *et al.* 2006, Robert *et al.* 2006) and (2) this is the very value of $\delta^{15}\text{N}$ in cometary HCN and CN radicals derived from HCN (Bockelee-Morvan *et al.* 2008, Manfroid *et al.* 2009). Finally, the first hypothesis would require a bulk $\delta^{15}\text{N}$ of the initial IOM of -120 ‰, unlike anything yet observed in meteorites.

Therefore, we conclude that the precursor of carbonized and graphitized carbons in Acapulco and Lodran is probably a CI-CM like IOM and that the range of $\delta^{13}\text{C}$ variations is due to isotopic fractionation during primary and secondary carbonization and that the $\delta^{15}\text{N}$ values reflect the variable loss and preservation of different N-moieties of the initial IOM, labile nitriles with a $\delta^{15}\text{N} \geq +900$ ‰, which could correspond to the hotspots observed by NanoSIMS and could be genetically related to cometary HCN and refractory pyrroles with $\delta^{15}\text{N} \sim -150$ ‰. Being the most abundant, this refractory N may explain the isotopic composition of metal associated with carbons (Kim and Marti, 1993) by incorporation into the metal phases. Such a model also explains the rough trends between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ noted by El Goresy *et al.* (1995, 2005) but also the lack of systematic correlation that we observe because different processes are responsible for each isotopic variation.

4.4 Parent body history and nebular context: implication for early solar system evolution

4.4.1. Impact introduction of chondritic carbons

We have shown that the paradox between the higher peaks temperatures undergone by Lodran associated with the lack of significant graphitization in its carbons requires that the latter were introduced and carbonized after a significant amount of cooling of the parent-body, thus excluding catalytic graphitization by FeNi metal. Structures and isotopic composition indicate that the turbostratic carbons in Lodran formed from the secondary carbonization of effluents released during the primary carbonization of a carbonaceous chondrite IOM precursor, whereas the more

graphitized carbons of Acapulco could result from the catalytic graphitization at a much higher temperature of these primary chars mixed with secondary effluent-derived chars. Together with petrographic and isotopic indicators that acapulcoites as a whole were slightly closer to the surface of their parent-body than lodranites (e.g. Touboul *et al.* 2009), this suggests that the acapulcoites-lodranites parent-body underwent an impact with a carbonaceous chondrite impactor, which introduced disordered organic matter. Such an impact would have resulted in a heat wave raising the temperature much higher closer to the surface in the region of Acapulco (up to 900°C-1000°C) than deeper in the region of Lodran (only up to about 650°C, Figure IV-15).

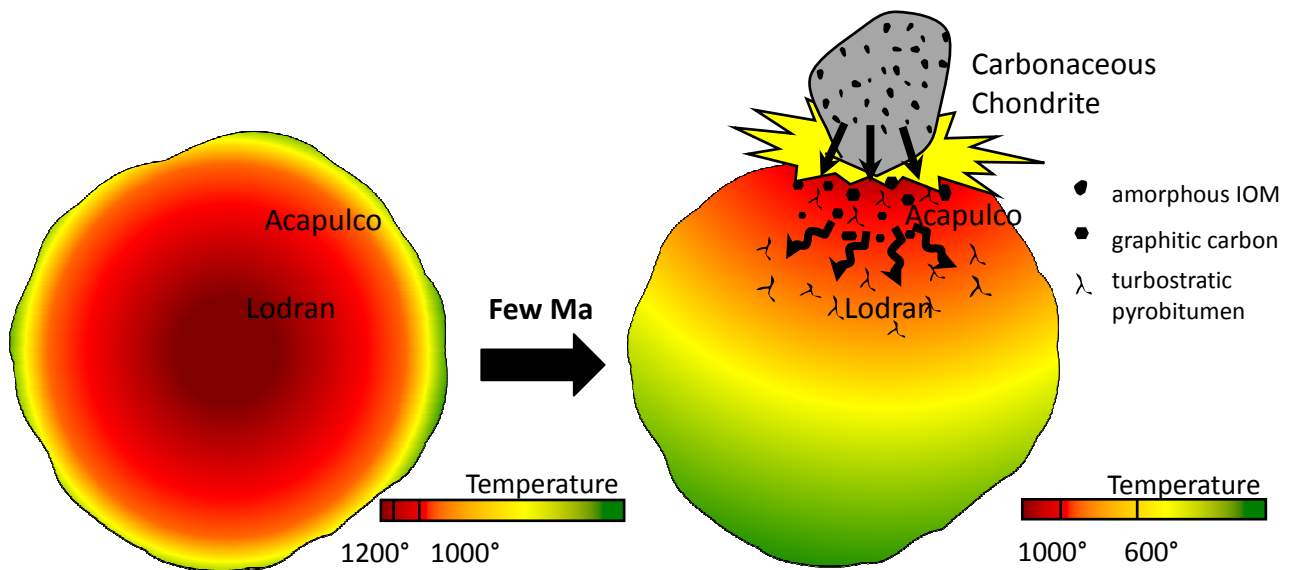


Figure IV-15 : Schematic representation of the acapulcoites-lodranites parent body through time. False colours represent the temperature reached in the parent-body. The left cartoon shows the thermal structure expected from the decay of short-lived radionuclides, which agrees with many properties of the A-L meteorites. In order to have temperatures matching those deduced from the structural organization of carbons, an additional step is required (right cartoon). After several million years the initial temperature has decreased enough to be overprinted by that due to the heat wave associated to the impact that introduced chondritic IOM in the A-L parent-body.

The close match between the bulk chemical composition of acapulcoites and H-chondrites (e.g. McCoy *et al.*, 1996 ; Mittlefehldt *et al.*, 1996, 1998) leaves little room for a significant contribution of carbonaceous chondrite material to the Acapulco rock-forming elements budget. On the other hand, the O isotopic composition of acapulcoites and lodranites is too close to that of carbonaceous chondrites to give a reliable estimate of a carbonaceous chondrite contribution. For instance this isotopic composition allows for the contribution of 100% CR chondrites or for about 50% H chondrites and 50% CV chondrites. None of these estimates fit either the budget in refractory lithophile elements, nor the isotopic composition of organic matter. Most likely, the introduction of IOM from a carbonaceous chondrite impactor did not affect significantly the bulk geochemistry of acapulcoites and lodranites. Indeed, the mixture between the impactor and the A-L parent-body was

probably limited to the very surface in the vicinity of the impact crater. Only volatile materials that can migrate efficiently at relatively low temperature such as organic matter would have penetrated deeper in the parent-body. Interestingly, most acapulcoites contain a much higher content in noble gases than their closest relatives, the metamorphosed type 6 H chondrites (Busemann *et al.*, 2006; Eugster *et al.*, 2004; Crowther *et al.*, 2009). Since the noble gas content of equilibrated H chondrites decreases with increasing degree of metamorphism, one would expect acapulcoites and lodranites to be strongly depleted in noble gases. In addition, the dominant component has the isotopic composition of phase Q, a primitive planetary component well-preserved in chondrites (Busemann and Eugster, 2002). The host phase of Q gases has repeatedly been proposed to be insoluble organic matter (Marrochi *et al.*, 2005), notably in carbonaceous chondrites. The impact introduction of carbonaceous chondrite IOM solves the paradox of noble gases abundances in acapulcoites and lodranites, since it would result in much higher abundance of Q gases than that expected from the sole high grade metamorphism. Heterogeneous noble gas concentrations should be expected according to the distribution of carbonaceous matter, both a background of depletions due to high temperature processing and, locally, overabundances in lithologies seeded by organics, such as in Acapulco.

In this scenario, the extent of contamination of the A-L parent body by the impactor depends on the relative sizes of the impactor and the parent-body. The size of the impactor would notably strongly depend on the depth of Acapulco and Lodran within their parent-body and thus on the size of the latter, which remains poorly constrained at present (Göpel and Manhès, 2010). Acapulcoites and lodranites have recorded multiple evidences of a shock history : (1) cooling rates higher than 1000°C/Ma deduced from Ni distribution in taenite (McCoy *et al.*, 1996, 1997a,b ; Mittlefehldt *et al.*, 1996), Ca content in olivine, Fe²⁺-Mg ordering in orthopyroxene (Zema *et al.* 1996) and other petrological indicators (Palme *et al.* 1981), (2) shock-induced mineral modifications with subsequent post-shock annealing (Rubin 2007), (3) Pb-Pb, U-Th-He and I-Xe thermochronology (Göpel *et al.* 2010, Min *et al.* 2003, Crowther *et al.* 2009). These extremely rapid cooling rates together with chronological data indicate that the parent-body was probably disrupted by a giant impact about 10 Ma after the formation of refractory inclusions, taken as the onset of solar system formation. The range of temperatures experienced by carbons in Acapulco and Lodran (650°C – 1000°C) implies that the impact occurred after the closure temperature of the Hf/W system ($975 \pm 50^\circ\text{C}$ for acapulcoites and $1025 \pm 50^\circ\text{C}$ for lodranites, Touboul *et al.* 2009) and before that of the U/Pb system (585°C for fast cooling rates, Cherniak *et al.* 1991, Göpel and Manhès 2010). Indeed, the lack of graphitized carbons in Lodran implies that they were introduced after the high temperature required by the closure of the Hf/W system. On the other hand, the high temperatures

reached in Acapulco would have resulted in resetting the U/Pb clock of Acapulco if it occurred after the closure of the U/Pb system. This implies an impact age between ~5 Ma and ~10 Ma. Several thermal scenarii can be envisioned (Figure IV-16).

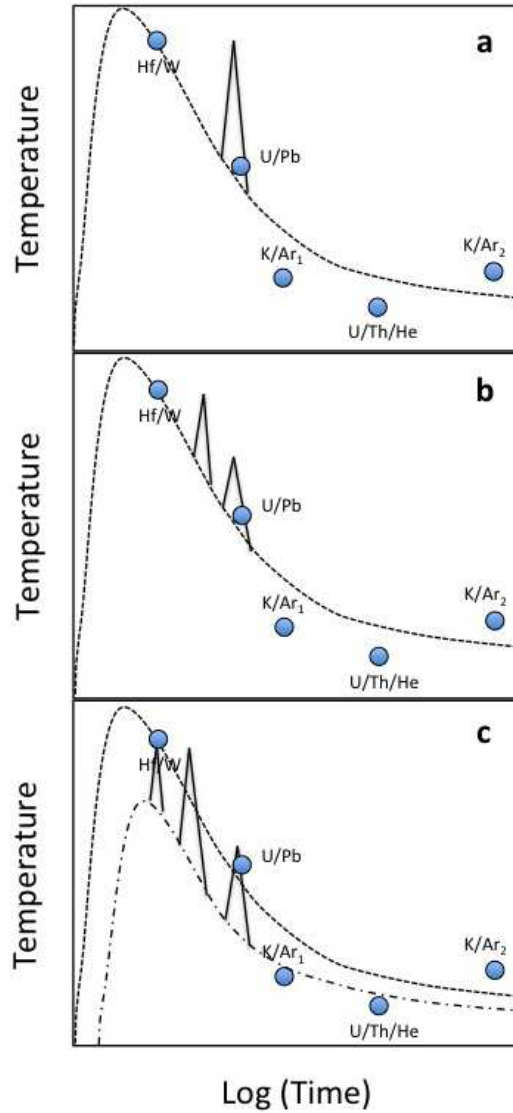


Figure IV-16 : Possible thermal evolution of the A-L parent-body at the location of Acapulco. (a) Single impact, (b) two or more impacts, (c) additional impact responsible for the Hf/W closure temperature. Dashed line: thermal profile based on ^{26}Al decay that fit the thermochronometric data (Touboul *et al.* 2009, Gopel *et al.* 2010). Plain lines: impact induced temperature excursions. Dash-dotted line: qualitative thermal profile due to ^{26}Al decay in a body accreted later than expected from Hf/W dating. Apart from model a) where the impact introduction of IOM occurred at the same time as the U/Pb closure, the impact responsible for the introduction of IOM occurs between Hf/W and U/Pb closure temperatures.

The temperature reached during cooling from ^{26}Al heating should have been lower than 650°C, our minimal temperature in Lodran and thus in Acapulco, closer to the surface. In the thermal models developed by Touboul *et al.* (2009), such a low temperature is not reached before 8-9 Ma after CAIs, in which case the age difference with the last impact is close to the analytical

uncertainties on radiometric ages (Figure IV-16a). Thus, the simplest possibility is that IOM was introduced, carbonized and graphitized in the impact that led to the fragmentation of the A-L parent-body. Alternatively, our data implies that the A-L parent body cooled more rapidly from ^{26}Al decay, which required a smaller parent-body than the 35-100 km radius object investigated by Touboul *et al.* (2009) to reach the 650°C limit earlier. In that case, the Pb/Pb age would reflect the temperature excursion due to a second impact (Figure IV-16b). Any impact subsequent to that responsible for the introduction of IOM should not have raised the temperature above 650°C in Lodran and implies that by chance the Pb/Pb age corresponds roughly to the maximal temperature reached in Acapulco during the impact that disrupted the A-L parent-body. In the last hypothesis that the Hf/W age does not record differentiation due to the decay of ^{26}Al but rather a localized impact-induced metal-silicate segregation on a parent-body accreted later than 2.5 Ma after CAIs, the temperature reached in lodranites would again have resulted in graphitic carbons in Lodran, implying that at least three impacts should have occurred between 5-6 Ma and 9-10 Ma after CAIs in the same region of the parent-body (Fig 16c). Despite none of the scenarios involving several impacts can be safely ruled out, the most simple scenario remains introduction of IOM during the impact that resulted in the fragmentation of the parent-body, 10 Ma after CAIs.

5. CONCLUSIONS.

Acapulcoites and lodranites have long been known to host carbon phases commonly and sometimes incorrectly referred to as graphite with diverse and complex isotopic properties (El Goresy *et al.*, 1995, 2005; McCoy *et al.*, 2006). We used an original and exhaustive approach consisting of a combination for single carbon grains of structural analysis by Raman microspectrometry at the micrometer scale, isotopic analysis by ion microprobe at the very same locations and HR-TEM imaging of nanostructures in FIB sections prepared again at the same locations to study the origin and evolution of carbons in Acapulco and Lodran. We show that Acapulco carbons are highly graphitized, whereas those in Lodran are exclusively turbostratic mesoporous disordered carbons. Comparison with our experiments of catalytic graphitization (Charon *et al.* submitted) indicates that carbons in Acapulco underwent carbonization and a significant degree of graphitization catalysed by FeNi metal, whereas those in Lodran escaped this catalytic graphitization in spite of being included in metal and of the higher temperatures expected in Lodran. This paradox is interpreted as resulting from the late introduction of the carbon precursor, probably by an impact, after a significant amount of parent-body cooling. The

temperatures of graphitization in Acapulco and of carbonization in Lodran would thus have resulted from the heat wave associated with the impact. In this original scenario Acapulco carbons would consist of char residues from the carbonization of the precursor and of pyrocarbons derived from the effluents released during this carbonization. Lodran carbons, by contrast, would only be pyrobitumen resulting from the secondary carbonization of the effluents after a significant amount of migration from the impact region into the Lodran area. The C and N isotopic composition of the carbons indicate that the precursor of these carbons was probably a CI-CM like insoluble organic matter. The range of observed $\delta^{13}\text{C}$ resulted from isotopic fractionation during the release of light hydrocarbon effluents, principally methane, associated with the carbonization of IOM and during the subsequent carbonization of these effluents. The nitrogen isotopic composition can be explained by taking into account the speciation of N into the carbons. Heavy isotopic compositions in the effluents can be explained by the presence of labile N derived from nitriles with a $\delta^{15}\text{N} > 900\text{‰}$, whereas light isotopic compositions can be explained by the persistence of refractory N derived from pyrroles (N-heterocycles) in graphite having a $\delta^{15}\text{N} \sim -130\text{‰}$. The comparison of the temperatures reached in Acapulco ($\sim 1000^\circ\text{C}$) and in Lodran ($600\text{--}700^\circ\text{C}$) with other thermal and chronological indicators suggests that the CI-CM-like IOM was probably introduced in the A-L parent planetesimal during the impact that resulted in its disruption, about 10 My after solar system formation. This model explains many enigmatic properties of acapulcoites and lodranites such as their elevated content in noble gases. In addition, it is in line with an origin of the highly reduced A-L parent-body by early accretion of volatile-depleted material in the inner solar system followed by rapid differentiation, as well as an early solar system context with numerous giant impacts having significantly affected the geophysics and geochemistry of planet formation. Using the same original multiscale approach we are now testing the validity of this model at the parent-body scale by the study of carbons in more acapulcoites and lodranites.

Acknowledgments: Michèle Bourot-Denise and Brigitte Zanda are thanked for providing the Acapulco and Lodran polished sections. We thank Bernard Boyer for the SIMS measurements and Smail Mostefaoui and Laurent Remusat for the NanoSIMS measurements. David Troadec is thanked for the preparation of our FIB sections. Nathaniel Findling, Bertrand Doumert and Damien Deldicque are thanked for helping with SEM characterisations. This work was supported by the Programme National de Planétologie (PNP) of CNRS/INSU.

REFERENCES

Albert P. (1961) Sur le dosage chimique de graphite en présence de carbone non-graphite. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, vol **253**, Issue 22, pp 2535.

Aléon (2010) Multiple Origins of Nitrogen Isotopic Anomalies in Meteorites and Comets. *The Astrophysical Journal*, Vol. **722**, Issue 2, pp. 1342-1351.

Alexander C.M.O'D., Fogel M., Yabuta H., Cody G. D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.**71**, Issue 17, pp.4380-4403.

Ammar M.R., Rouzaud J.N. (2011) How to obtain a reliable structural characterization of polished graphitized carbons by Raman microspectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, **42**

Ammar M. R., Charon E., Rouzaud J.N., Aleon J., Guimbretière G., Simon P. (2012) On a Reliable Structural Characterization of Polished Carbons in Meteorites by Raman Microspectroscopy.

Beny Bassez C., Rouzaud J.N. (1985) Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectroscopy. *Scanning Electron Microscopy*, Part 1, pp.119-132.

Bernard S., Beyssac O., Benzerara K., Findling N., Tzvetkov G., Brown G.E. Jr. (2010) XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis. *Carbon*, vol.**48**, Issue 9, pp.2506-2516.

Beyssac O., Goffé B., Chopin C. and Rouzaud J. N. (2002) Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *J. metamorphic Geol.* **20**, 859–871.

Beyssac O., Rouzaud J. N., Goffé B., Brunet F., Chopin C. (2002) Graphitization in a highpressure, low-temperature metamorphic gradient: a raman microspectroscopy and HRTEM study. *Contrib mineral petrol* **143**, 19.

Beyssac O., Brunet F., Petitet J.P., Goffé B., Rouzaud J. N. (2003) Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature. *Eur. J. Mineral.* **15**, 937.

Beyssac O., Brunet F., Petitet J.P., Goffé B., Rouzaud J. N. (2003) Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature. *Eur. J. Mineral.* **15**, 937.

Blanche C. and Rouzaud J. N. (1995) Possible role of Iron in graphite formation. *Abstracts Carbon 1995. 22nd Biennial Conference on Carbon*, San Diego, American Carbon Society, 696-697.

Charon E., Aléon J. et Rouzaud J. N. (in prep.) Geochemistry and nanostructures of carbons in Acapulco and Lodran. *Geochemica et Cosmochemica Acta*.

Charon E., Rouzaud J. N., Aléon J. (in prep.) Graphitization at low temperatures (<1600°C) in presence of iron – Planetological implications. *Carbon*.

- Crowther S. A., Whitby J. A., Busfield A., Holland G., Busemann H., Gilmour J.D. (2009) Collisional modification of the acapulcoite/lodranite parent body revealed by the iodine-xenon system in lodranites. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **44**, Issue 8, p.1151-1159.
- Derenne S., Robert F. (2010) Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, Vol. **45**, Issue 9, pp. 1461-1475.
- El Goresy A., Zinner E., Marti K. (1995) Survival of Isotopically Heterogeneous Graphite in a Differentiated Meteorite, *Nature*, Vol.**373**, p. 496.
- El Goresy A. Zinner E., Pellas P., Caillet C. (2005) A menagerie of graphite morphologies in the Acapulco meteorite with diverse carbon and nitrogen isotopic signatures: Implications for the evolution history of acapulcoite meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **69**, Issue 18, p. 4535-4556.
- Eugster O., Lorenzetti S. (2004) Evidence for a Two-Layer Structure of the Acapulcoite/Lodranite Parent Asteroid and 5 Ma CRE Age of 4 New Acapulcoites. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **39**, Supplement, abstract 5010.
- Göpel C., Manhès G. (2010) The thermal history of the Acapulco meteorite and its parent body deduced from U/Pb systematics in mineral separates and bulk rock fragments. *Comptes Rendus Geoscience*, vol. **342**, Issue 1, p. 53-59.
- Grady M.M., Franchi I.A., Pillinger C.T. (1993) Carbon and Nitrogen Chemistry of Lodranites: Relationship to Acapulco?. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **28**, no. 3, page 355.
- Jehlicka J., Rouzaud J.N. (1992). Glass-like carbon : new type of natural carbonaceous matter from precambrian rocks, *Carbon*, **30**, 1133-1134.
- Kim Y., Marti K. (1993) Acapulco Nitrogen Isotopic Systematics and Genetic Relationships Among Meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **28**, no. 3, page 380.
- Kim Y., Marti K. (1994) Isotopic evolution of nitrogen and trapped xenon in the Acapulco parent body. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **29**, no. 4, page 482-483.
- Le Guillou C., Rouzaud J. N., Remusat L., Jambon A., Bourot-Denise M. (2010) Structures, origin and evolution of various carbon phases in the ureilite Northwest Africa 4742 compared with laboratory-shocked graphite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **74**, iss. 14, p. 4167-4185.
- Lesoult G., Castro M., Lacaze J. (1998) Solidification of spheroidal graphite cast irons - I. Physical modelling. *Acat materialia*, vol. **46**, Issue 3, pp.983-995.
- Lespade P., Aljishi R., Dresselhaus M.S. (1982) Model for Raman-scattering from incompletely graphitized carbons. *Carbon*, vol. **20**, Issue 5, pp.427-431.
- Llorca J., Casanova I. (2000) Reaction between H₂, CO, and H₂S over Fe,Ni metal in the solar nebula: Experimental evidence for the formation of sulfur-bearing organic molecules and sulfides. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **35**, no. 4, pp. 841-848.
- Marti K., Kim Y. (2007) The Acapulco Parent Planetesimal: An Early Collisional History in the

Solar System. *American Geophysical Union*, Spring Meeting 2007, abstract #P41C-06.

McCoy T.J., Keil K., Clayton R.N., Mayeda T.K., Bogard D.D., Garrison D.H., Huss G.R., Hutcheon I.D., Wieler R. (1996) A petrologic, chemical and isotopic study of Monument Draw and comparison with other acapulcoites: evidence for formation by incipient partial melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2681–2708.

McCoy T.J., Keil K., Clayton R.N., Mayeda T.K., Bogard D.D., Garrison D.H., Wieler R. (1997a) A petrologic and isotopic study of lodranites: evidence for early formation as partial melt residues from heterogeneous precursors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 623–637.

McCoy T.J., Keil K., Muenow D.W., Wilson L. (1997b) Partial melting and melt migration in the acapulcoite–lodranite parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 639–650.

McCoy T. J., Carlson W. D., Nittler L.R., Stroud R.M., Bogard D.D., Garrison D.H. (2006) Graves Nunataks 95209: A snapshot of metal segregation and core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **70**, Issue 2, p. 516-531.

Min K., Farley K.A., Renne P.R., Marti K. (2003) Single grain (U-Th)/He ages from phosphates in Acapulco meteorite and implications for thermal history. *Earth Planet. Sci. Lett.* **209**, 323–336.

Mittlefehldt D.W., Lindstrom M.M., Bogard D.D., Garrison D.H., Field S.W. (1996) Acapulco- and Lodran-like achondrites: petrology, geochemistry, chronology, and origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 867–882.

Mittlefehldt D.W., Lindstrom M.M. (1998) Petrology and geochemistry of lodranites Graves Nunataks 95209. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, A111.

Monéger C. (1998) Graphitisabilité des résines phénoliques, thèse soutenue le 16 novembre 1998 devant l'Université d'Orléans

Mostefaoui S., Perron C., Zinner E., Sagon G. (2000) Metal-associated carbon in primitive chondrites: structure, isotopic composition, and origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **64**, Issue 11, Pages 1945-1964.

Oberlin A., Rouzaud J.N. (1989) “High Resolution TEM studies of carbonization and graphitization”. In Chemistry and physics of carbon, Vol 22, Thrower P.A. (Ed.), Marcel Dekker, New-York, p. 1-143.

Oh S.M., Lee J.Y. (1987) Growth-morphology of pyrolytic carbon matrices in carbon carbon composites. *Journal of materials science letters*, Vol. **6**, Issue 11, pp.1291-1292.

Palme H., Schultz L., Spettel B., Weber H.W., Wanke H., Michel-Levy M.C., Lorin J.C. (1981) The Acapulco meteorite - Chemistry, mineralogy and irradiation effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **45**, p. 727-752.

Pradhan S.K., Nayak B.B., Mohapatra B.K., Mishra B.K. (2007) Micro Raman spectroscopy and electron probe microanalysis of graphite spherulites and flakes in cast iron. *Metallurgical and materials transactions a-physical metallurgy and materials science*, vol. **38A**, Issue 10, pp. 2362-2370.

- Quirico E., Montagnac G., Rouzaud J. N., Bonal L., Bourot-Denise M., Duber S. and Reynard B. (2009) Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 185–193.
- Rouzaud J.N., Oberlin A., Beny Bassez C. (1983) Carbon-films – Structure and microtexture (optical and electron-microscopy, Raman-spectroscopy). *Thin solid films*, Vol. **105**, Issue 1, pp.75-96.
- Rouzaud J.N, Oberlin A. (1989) Structure, microtexture, and optical-properties of anthracene and saccharose-based carbons. *Carbon*, vol.**27**, Issue 4, pp.517-529.
- Rubin A.E. (2003) Chromite–plagioclase assemblages as a new shock indicator; Implications for the shock and thermal histories of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2695–2709.
- Rubin A.E. (2007) Petrogenesis of acapulcoites and lodranites: A shock-melting model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **71**, Issue 9, p. 2383-2401.
- Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R. and Pöschl U. (2005) Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* **43**, 1731-1732.
- Sangély L., Chaussidon M., Michels R., Huault V. (2005) Microanalysis of carbon isotope composition in organic matter by secondary ion mass spectrometry. *Chemical geology*, vol. **223**, Issue 4, pp. 179-195.
- Sanghoon Jung, Takashi I., Hideo N. (2008) Critical conditions for formation of spheroidal graphite. *Materials science and engineering A-structural materials properties microstructure and processing*, vol. **476**, Issue 1-2, pp. 350-356.
- Tartera J., Marsal M., Varela-Castro G., de Zabalegui E.O. (2009) Looking at graphite spheroids. *International Journal of metalcasting*, vol. **3**, Issue 4, pp. 7-17.
- Touboul M., Kleine T., Bourdon B., van Orman J.A., Maden C., Zipfel J. (2009) Hf-W thermochronometry: II. Accretion and thermal history of the acapulcoite-lodranite parent body. *Earth Planet. Sci. Lett.* **284**, 168–178.
- Tuinstra F., Koenig J.L. (1970) Raman spectrum of graphite. *Journal of chemical physics*, vol. **53**, Issue 3, pp.1126.
- Zema M., Domeneghetti M.C., Molin G.M. (1996) Thermal history of Acapulco and ALHA81261 acapulcoites constrained by Fe²⁺-Mg ordering in orthopyroxene. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. **144**, Issue 3-4, p. 359-367.
- Zipfel J., Palme H., Kennedy A.K., Hutcheon I.D. (1995) Chemical composition and origin of the Acapulco meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **59**, Issue 17, pp.3607-3627.

2. LA MATIERE CARBONEE DANS LES ACAPULCOITES – LODRANITES

2.1. Etude pétrologique

Une série de six Acapulcoites (Dhofar 1222, NWA 725, Dhofar 125, Monument Draw, Yabrin 003 et Acapulco) et de deux lodranites (GRA 95209 et Lodran) a été choisie afin d'observer si l'organisation multi-échelles de leurs carbones était modifiée au cours de l'augmentation du degré de cristallisation des phases métalliques (Figure IV-17).

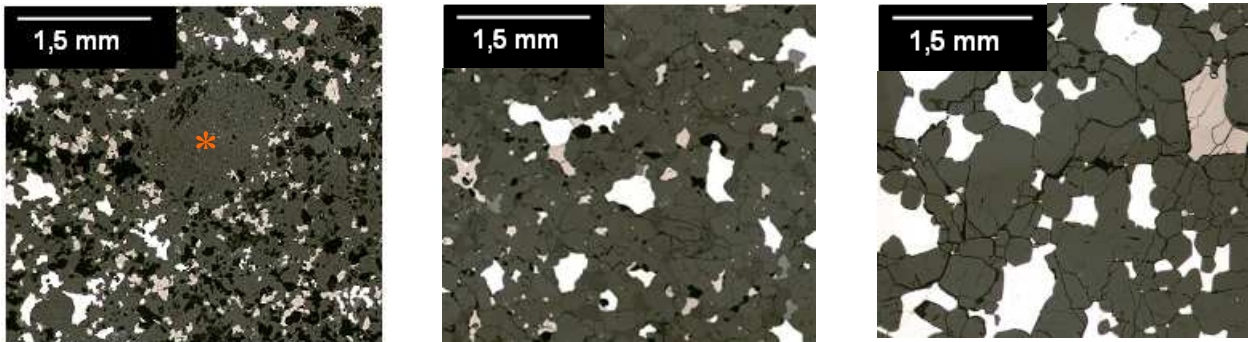


Figure IV-17 : Photographies en lumière naturelle réfléchie sur des sections polies illustrant l'augmentation du degré de cristallisation (repérable par la croissance des grains de fer) lors du métamorphisme : Dhofar1222 (Asterisque : présence d'une relique de chondre radié), Acapulco et Lodran.

Ces météorites sont composées d'une matrice silicatée contenant de l'olivine, du pyroxène et des plagioclases (sauf dans Lodran) et des phases métalliques : kamacite (90wt% Fe + 10wt% Ni) avec des inclusions de taenite (80wt% Fe + 20wt% Ni), troilite (FeS) et chromite (FeCr₂O₄) (Figure IV-18).

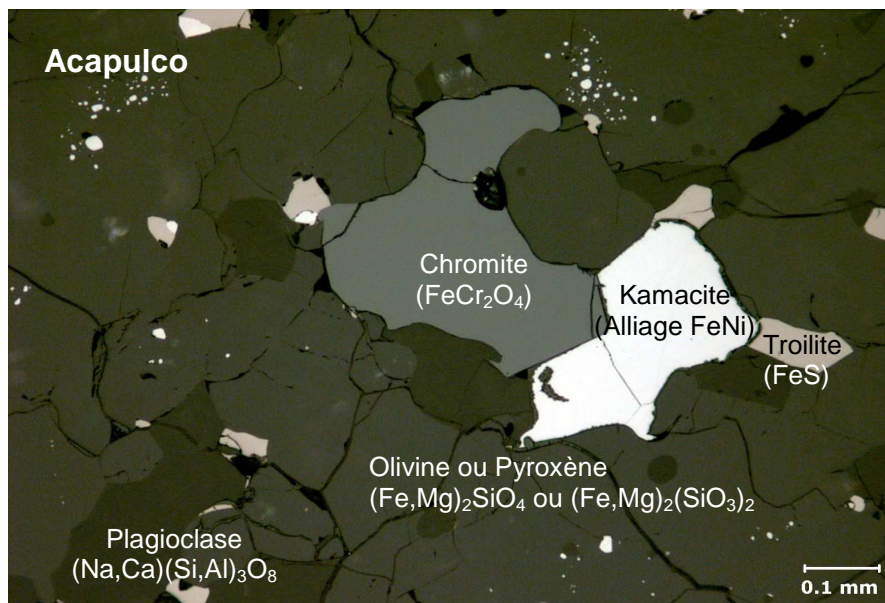


Figure IV-18 : Photographie de microscopie optique en lumière réfléchie des phases minérales les plus courantes contenues dans les Acapulcoites et les Lodranites.

Dans les météorites les plus primitives, NWA 725 et Dhofar 1222, les phases minérales sont très petites, et des reliques de chondres sont observées. Aucune phase carbonée individualisée n'est visible dans ces sections à l'échelle du micromètre. Dans Dhofar 125 et Monument Draw, les minéraux sont légèrement plus cristallisés (grains métalliques plus gros) et le carbone apparaît dans des petites inclusions de métal dans le silicate. Acapulco est la météorite qui contient le plus de morphologies différentes de carbones (Figure IV-19a-b-c-d-e). Les phases carbonées s'observent à la fois dans des petites inclusions de métal elles-mêmes présentes dans des silicates et dans des grosses phases métalliques. Le carbone est sous forme de rosettes (Figure IV-19b) ou grains sphéroïdaux, de grains « cotonneux » (Figure IV-19c), de veines (Figure IV-19e), de macro-grains de carbone dans des phases métalliques associées aux silicates (Figure IV-19d) et de micro-grains de carbone contenus dans de petites phases métalliques incluses dans un silicate (olivine ou pyroxène) (Figure IV-19a). Dans Yabrin003, le carbone se trouve dans des gros grains de métal sous forme de carbone de morphologies dites « cotonneuses » et/ou compactes (Figure IV-19f). Dans GRA 95209, le carbone apparaît principalement sous forme de rosettes dans le métal (Figure IV-19h) mais aussi de carbones inclus dans les silicates (Figure IV-19g). Et enfin, dans Lodran, le carbone se trouve dans la kamacite (Figure IV-19j) et dans la troilite (FeS) (Figure IV-19i) sous forme de veines. *Le carbone est donc systématiquement associé au métal.* Sa pétrologie semble cependant changer avec le degré de cristallisation.

Les rosettes semblent se former du cœur pour croître vers l'extérieur. Elles se trouvent toujours au centre d'un grain de métal et non au bord. Les veines se forment à l'interface kamacite/taenite. Le carbone remplit les espaces libres aux joints de grains. Les carbones « cotonneux » et "en veine" quand à eux apparaissent en bordure de grain comme les macro-grains associés aux silicates.

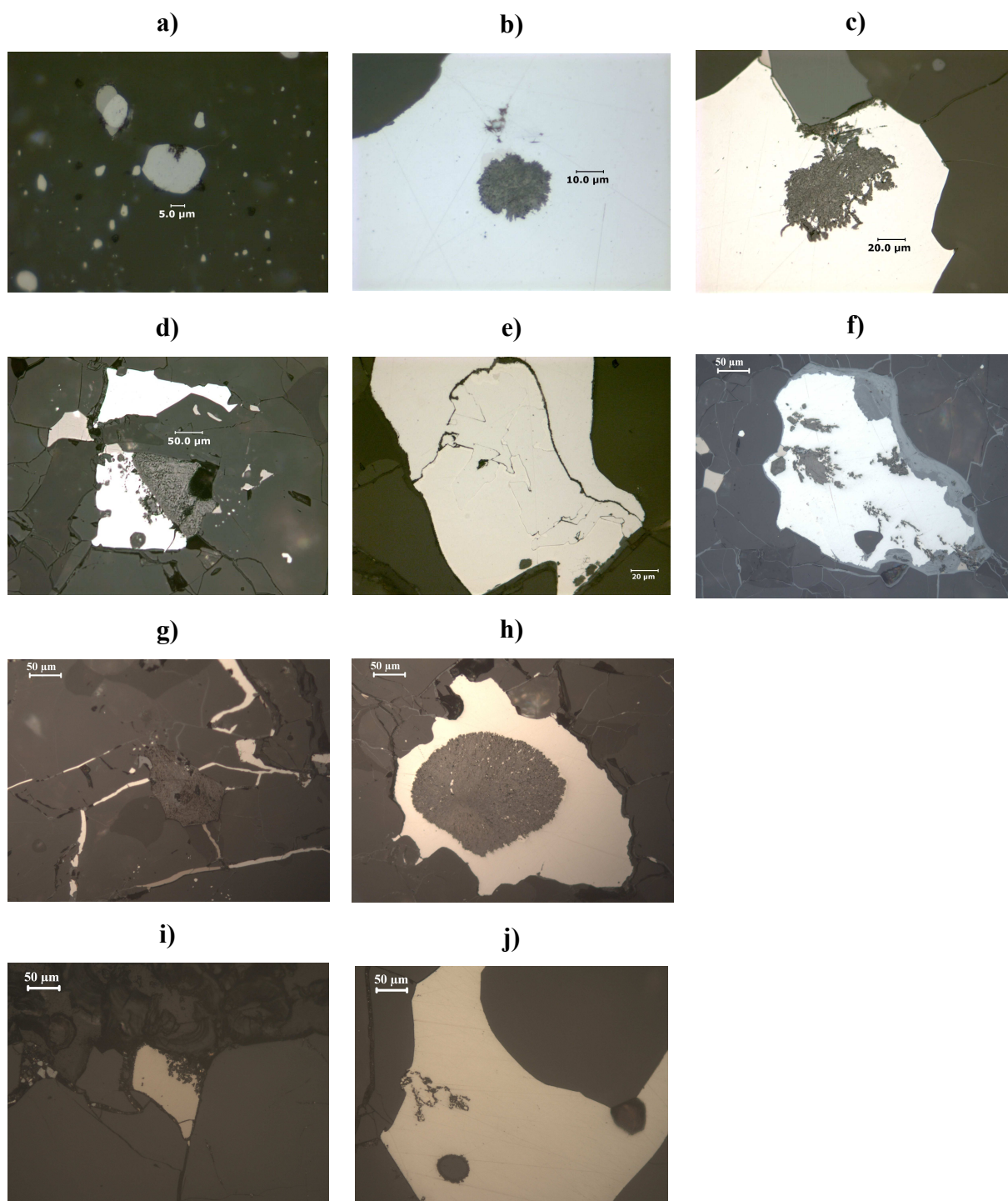


Figure IV-19 : Micrographies de microscopie optique en lumière réfléchie des différentes morphologies de carbone : Acapulco a) micro-grains de carbone contenus dans de petites phases métalliques incluses dans le silicate, b) rosette ou carbone sphéroïdal, c) carbone dit cotonneux, d) macro-grains de carbone associés aux silicates, et e) veines. Yabrin 003 f) carbone de morphologies dites « cotonneuse » et ou compacte. GRA95209 g) carbones inclus dans les silicates, h) rosette. Et Lodran i) remplissage par du carbone de veines incluses dans de la troïlite (FeS), et j) veine de carbone incluse dans de la kamacite (FeNi).

2.2. Etude par microspectrométrie Raman

Une étude systématique des carbones de chaque section de météorite a été entreprise avec un laser de longueur d'onde 514 nm, afin de caractériser la structure des carbones (mesures ponctuelles et cartographies). Pour Acapulco, 173 grains ont été analysés et cinq cartographies réalisées. Alors que pour Lodran, Yabrin et GRA 95209, ce sont 147, 189 et 37 grains analysés ainsi que 3, 2 et 4 cartographies qui ont été acquises respectivement. Les spectres Raman montrent tout d'abord que les carbones des Acapulcoïtes–Lodranites sont nettement plus graphitisés (bandes de défauts moins intenses, bande G plus fine) que ceux des chondrites carbonées (Quirico *et al.* 2009). De plus, ils révèlent les différences entre les spectres les plus fréquents de chacune des quatre météorites (bandes de défauts de différentes intensités, bandes G de différentes largeurs) (Figure IV-20).

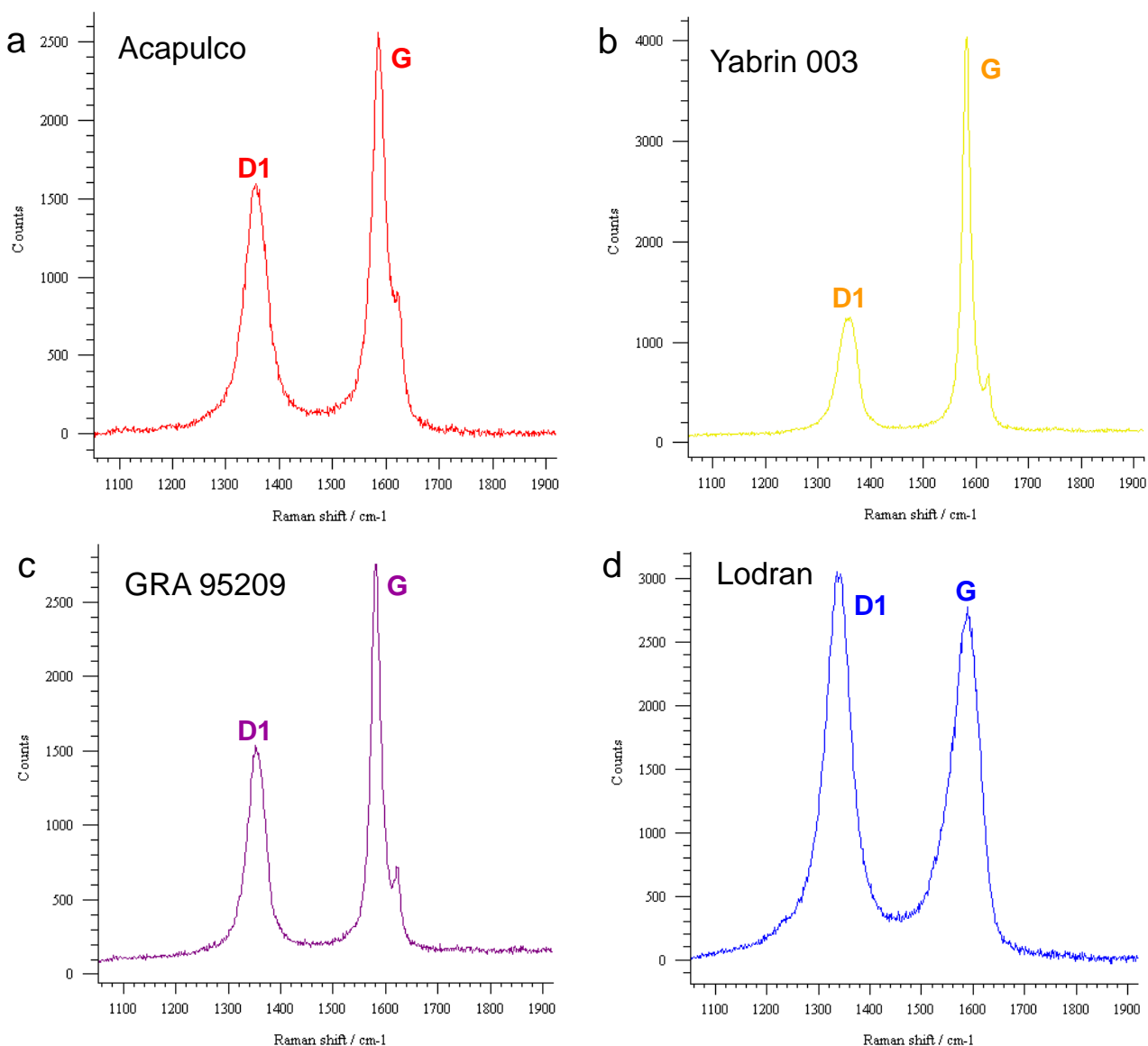


Figure IV-20 : Spectres Raman les plus fréquents des météorites : a) Acapulco, b) Yabrin 003, c) GRA 95209 et d) Lodran.

La figure IV-20 montre l'hétérogénéité structurale au sein de ce groupe des A-L. Lodran, la météorite ayant subi la plus haute température (1200°C) est la météorite ayant paradoxalement le carbone le plus désordonné, avec des largeurs moyennes de bandes G et D₁ égale à 57 et 58 cm⁻¹ respectivement. Yabrin 003 est au contraire la météorite ayant les carbones les plus ordonnées, avec des largeurs moyennes de bandes G et D₁ égale à 20 et 43 cm⁻¹ respectivement. Cette largeur de la bande G correspond à celles rencontrées dans du « vrai » graphite, cristallographiquement parlant. Acapulco (FWMH G = 35 cm⁻¹ et FWMH D₁ = 60 cm⁻¹) et GRA 95209 (FWMH G = 28 cm⁻¹ et FWMH D₁ = 48 cm⁻¹) présentent des degrés de graphitisation intermédiaires.

De plus, au sein de chacune de ces météorites, on peut observer de grandes hétérogénéités structurales. Pour mieux les visualiser, nous avons réalisé des cartographies d'organisation structurale (un degré de graphitisation a été défini comme la largeur à mi-hauteur de la bande 'du graphite' G). La Figure IV-21 représente de telles cartographies et effectuées sur des grains de carbone caractéristiques de chaque météorite. Les "fausses" couleurs ici choisies vont du bleu au rouge, d'un carbone fortement graphitisé à un carbone plus désordonné (la variation du paramètre utilisé étant la largeur de la bande G). Ces cartographies montrent que le carbone le plus désordonné se trouve plutôt au centre des grains alors que le carbone plus ordonné est plutôt en périphérie, proche du métal. Ceci suggère de nouveau que le degré de graphitisation dépend de la distance au métal ce qui conforte l'hypothèse d'un effet catalytique du métal sur la graphitisation de la matière organique.

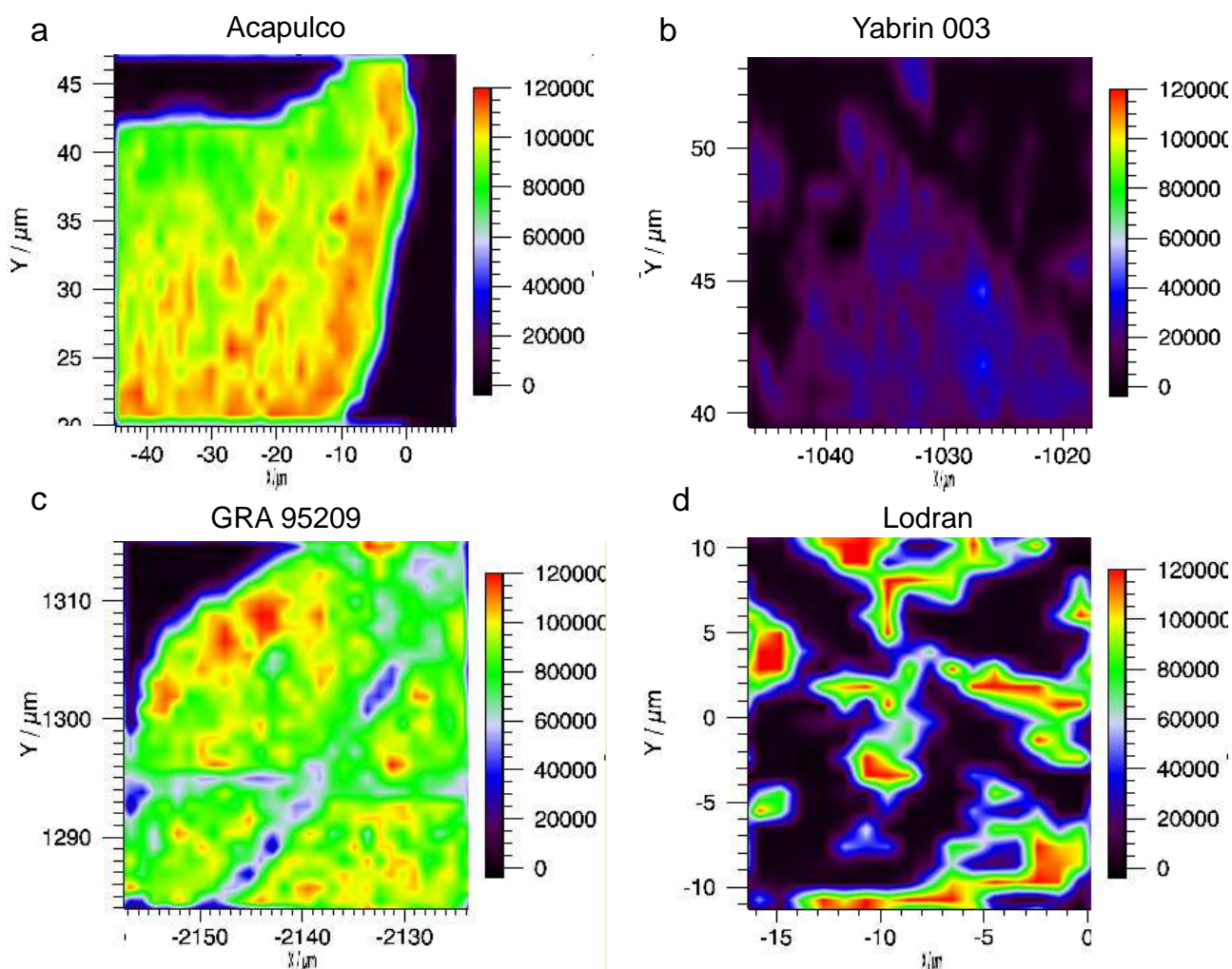


Figure IV-21 : Cartographies Raman du degré de graphitisation (du bleu : carbone fortement graphitisé (G-FWHM < 20 cm⁻¹) au rouge : carbone partiellement graphitisé ((G-FWHM > 50 cm⁻¹)): a) Acapulco, b) Yabrin 003, c) GRA 95209, et d) Lodran.

2.3. Etude isotopique du carbone

Comme nous venons de le voir dans la partie précédente consacrée aux seules météorites Acapulco et Lodran, les compositions isotopiques en carbone et azote sont probablement découplées. Si nous considérons l'ensemble des quatre météorites où des phases carbonées individualisées peuvent être détectées en microscopie optique, nous avons une large variation de $\delta^{13}\text{C}$ avec des valeurs comprises entre -60 ‰ et +80 ‰ (Figure IV-22). Ces valeurs sont en accord avec celles des études précédentes sur Acapulco (El Goresy *et al.*, 1995, 2005) et GRA 95209 (McCoy *et al.*, 2006). Cependant, la valeur la plus fréquente de $\delta^{13}\text{C}$, qui est autour de -20 et -10 ‰, est comparable à celle de la matière organique insoluble (MOI) des chondrites (Alexander *et al.*, 2007). Pour chaque météorite, les histogrammes sont très piqués au niveau de cette valeur, surtout

pour Lodran et Yabrin 003. Par contre, pour GRA 95209, nous pouvons observer deux pics de fréquence, l'un vers -30 ‰ et l'autre vers +50 ‰.

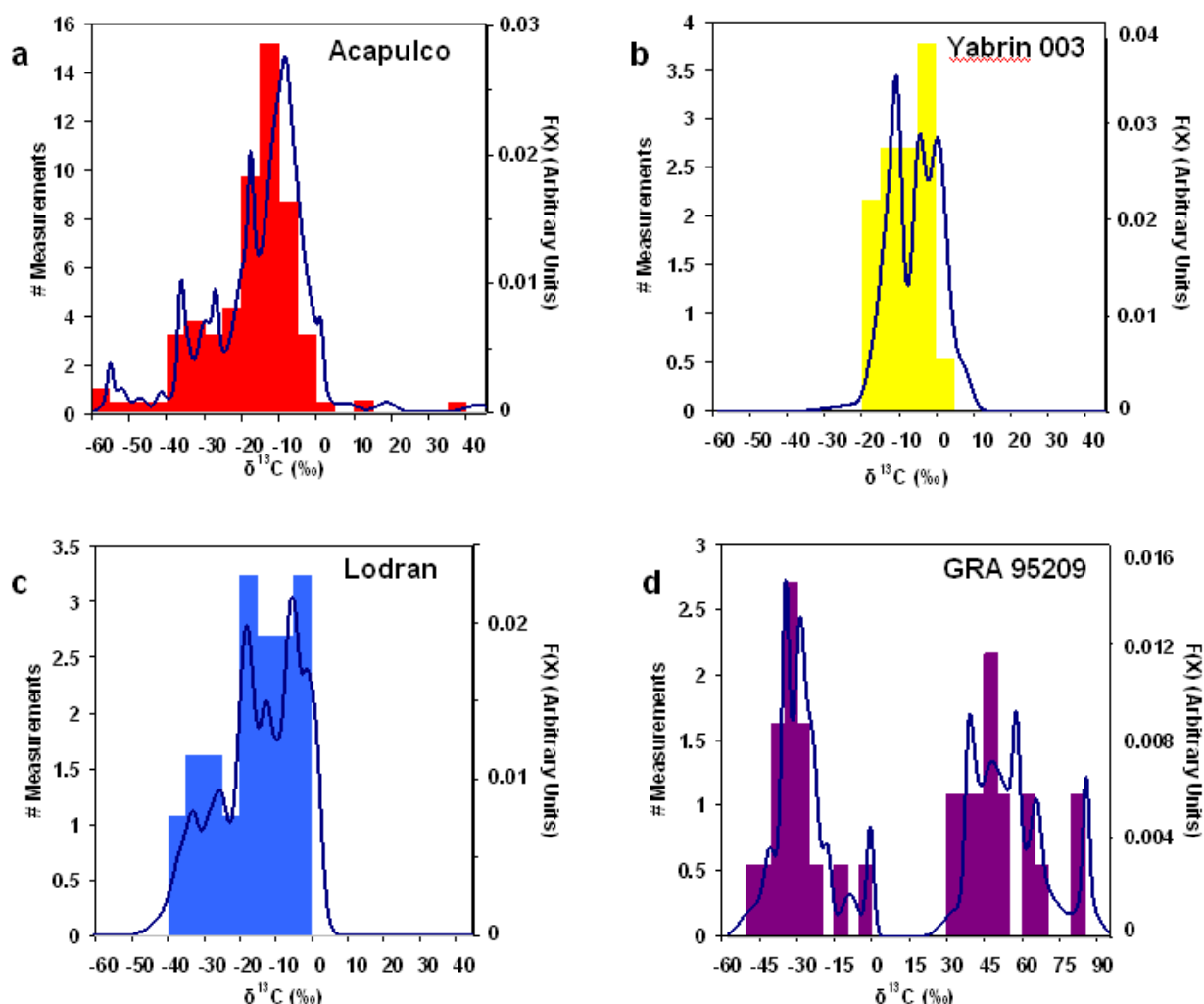


Figure IV-22 : Composition isotopique des carbones de 4 acapulcoites-lodranites montrant des histogrammes superposés avec des courbes de densité de probabilité cumulative (bleu foncé), qui prend en compte l'erreur analytique. a) Acapulco, cette étude + El Goresy *et al.* 2005, b) Yabrin 003, cette étude, c) Lodran, cette étude, et d) GRA 95209, cette étude + McCoy *et al.* 2006.

Ces compositions isotopiques peuvent être expliquées par les deux distillations de Rayleigh mentionnées dans la partie précédente. Nous avons supposé que la MOI d'Acapulco avait d'abord subi une carbonisation conduisant à un résidu solide (appelé "coke") et à des effluents hydrocarbonés, liquide ou gazeux, capables de migrer à travers des fissures d'où le terme -sans doute excessif- de "bitumes" que nous leur avons attribué. Cokes et bitumes vont pouvoir continuer subir à leur tour l'épisode thermique pouvant conduire à une graphitisation catalytique, ou bien seulement à une carbonisation si les bitumes ont migré vers des zones suffisamment refroidies pour qu'une catalyse par le fer devienne inopérante; on obtient alors des carbonisats non graphitisés

comparables aux pyrobitumes terrestres. Acapulco résulte de la graphitisation catalytique des coques primaires et de la production d'une fraction des pyrobitumes secondaires par les effluents légers. Lodran est dominé par les pyrobitumes secondaires produits par les effluents légers après leur migration.

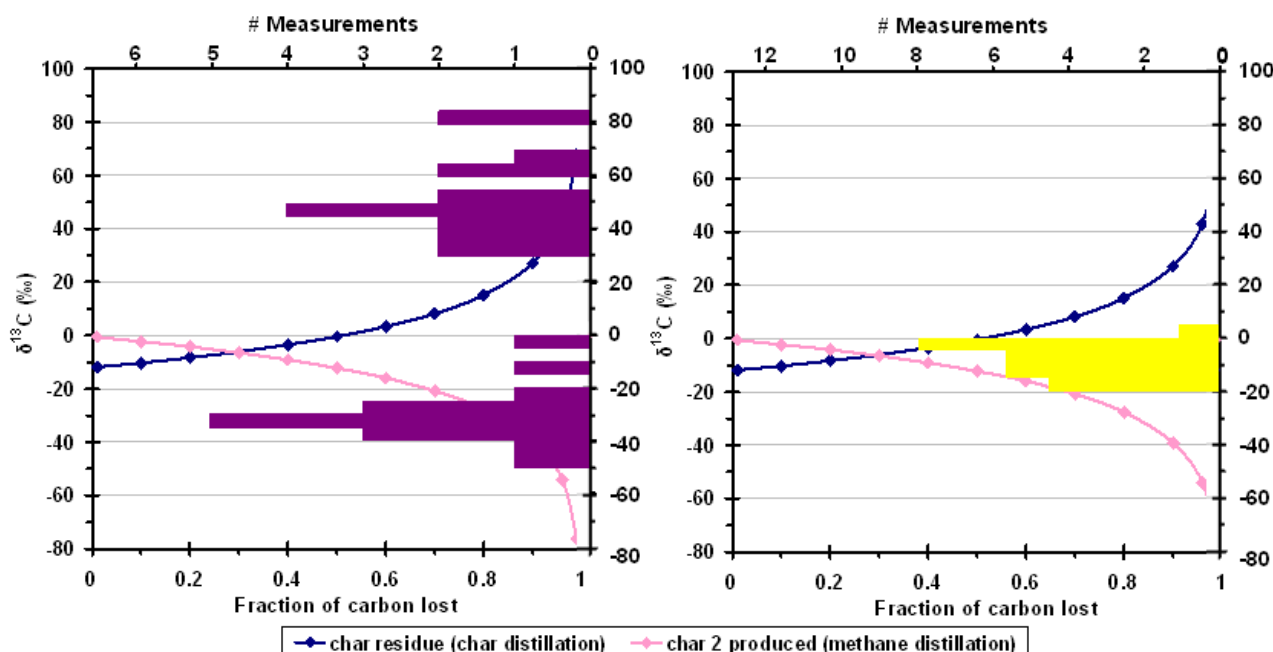


Figure IV-23 : Evolution de la composition isotopique en carbone pendant la carbonisation d'un précurseur de la MOI chondritique comparée avec la distribution du $\delta^{13}\text{C}$ dans GRA 95209 (à gauche) et Yabrin 003 (à droite). Courbe bleue : composition isotopique du résidu produit pendant la distillation de Rayleigh d'un précurseur de la MOI. Courbe rose : composition isotopique d'un pyrobitume produit par la distillation de Rayleigh d'un effluent de méthane produit lors de la première distillation. Les données de GRA 95209 sont reproduite par la contribution des deux types de carbone. Les carbones dans Yabrin 003 sont expliqués par la première distillation.

Yabrin 003 montre des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ décalées uniquement vers des valeurs positives c'est-à-dire que la première distillation est suffisante pour expliquer sa composition isotopique (Figure IV-23). Les carbones de Yabrin 003 résultent donc uniquement de la graphitisation catalytique des coques primaires et sont dépourvus de pyrocarbones dérivés des effluents. En revanche, pour GRA 95209, la signature primaire de la MOI (autour de -10 à -15 ‰) a été complètement perdue et les deux composants traduisent la présence des résidus de la carbonisation primaire ($\delta^{13}\text{C} > +30\text{‰}$) et (2) des pyrocarbones formés à partir des effluents ($\delta^{13}\text{C} < -15\text{‰}$). Dans les deux cas, les carbones de GRA sont très graphitisés, ce qui suggère des températures élevées et une carbonisation initiale très poussée qui expliquerait la perte de la signature isotopique de la MOI (perte de C > 80% dans les deux distillations de Rayleigh).

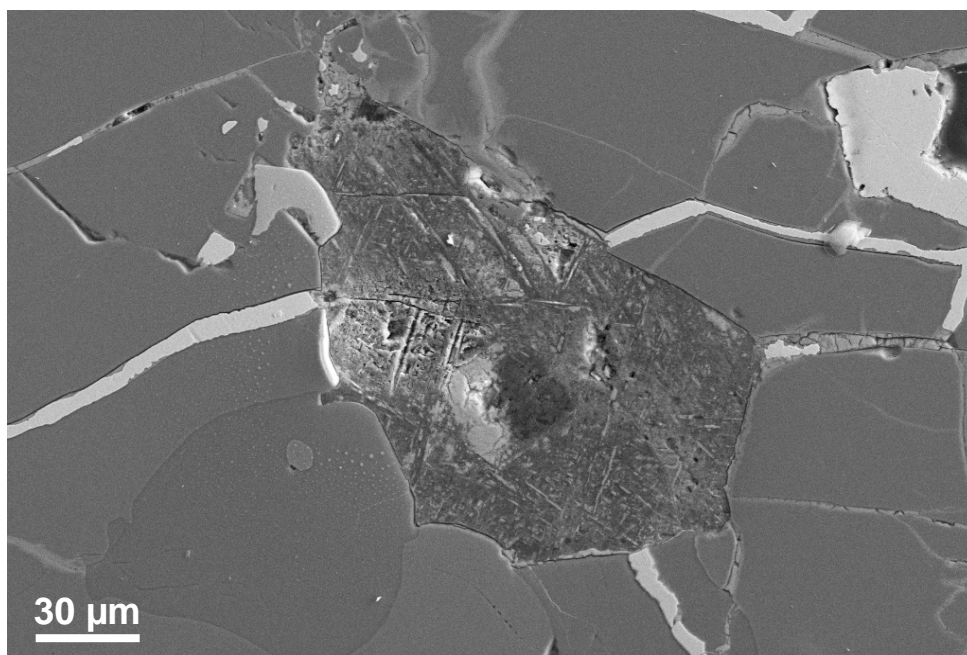


Figure IV-24 : Image de microscopie électronique à balayage en électrons secondaires de GRA 95209, présentant des évidences de chocs : fractures, veines de métal traversant les grains de silicate.

GRA 95209 est par ailleurs une météorite qui présente de multiples évidences d'un choc intense (fracturation avec percolation de métal fondu, Figure IV-24) avec des températures suffisantes pour fondre le métal ($> 1000^{\circ}\text{C}$) mais pas les silicates ($< 1150^{\circ}\text{C}$). Une pyrolyse flash associée à ce choc suivie d'une graphitisation catalytique par le métal partiellement fondu, expliquerait bien ces pertes de carbone élevées et le degré de graphitisation élevé.

La Figure IV-25 montre la composition isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) représentée en fonction de l'inverse de la concentration. Cette figure est la même que celle vue dans l'article précédent mais complétée avec les valeurs de Yabrin 003 et de GRA 95209. Chaque courbe est un mélange entre deux composants. Yabrin 003, une acapulcoïte, définit une droite de mélange entre un composant similaire à celui d'Acapulco et de Lodran qui est pauvre en azote (~ 300 ppm) avec un $\delta^{15}\text{N}$ de ~ -130 ‰ et un composant très pauvre en azote (~ 50 ppm) avec un $\delta^{15}\text{N}$ de ~ 0 ‰ qui correspond très vraisemblablement à une contamination terrestre. Cette variation correspond à la graphitisation des cokes enrichis en pyrrole mais elle a été modifiée par l'addition d'altération terrestre du fait des faibles quantités d'azote impliquées.

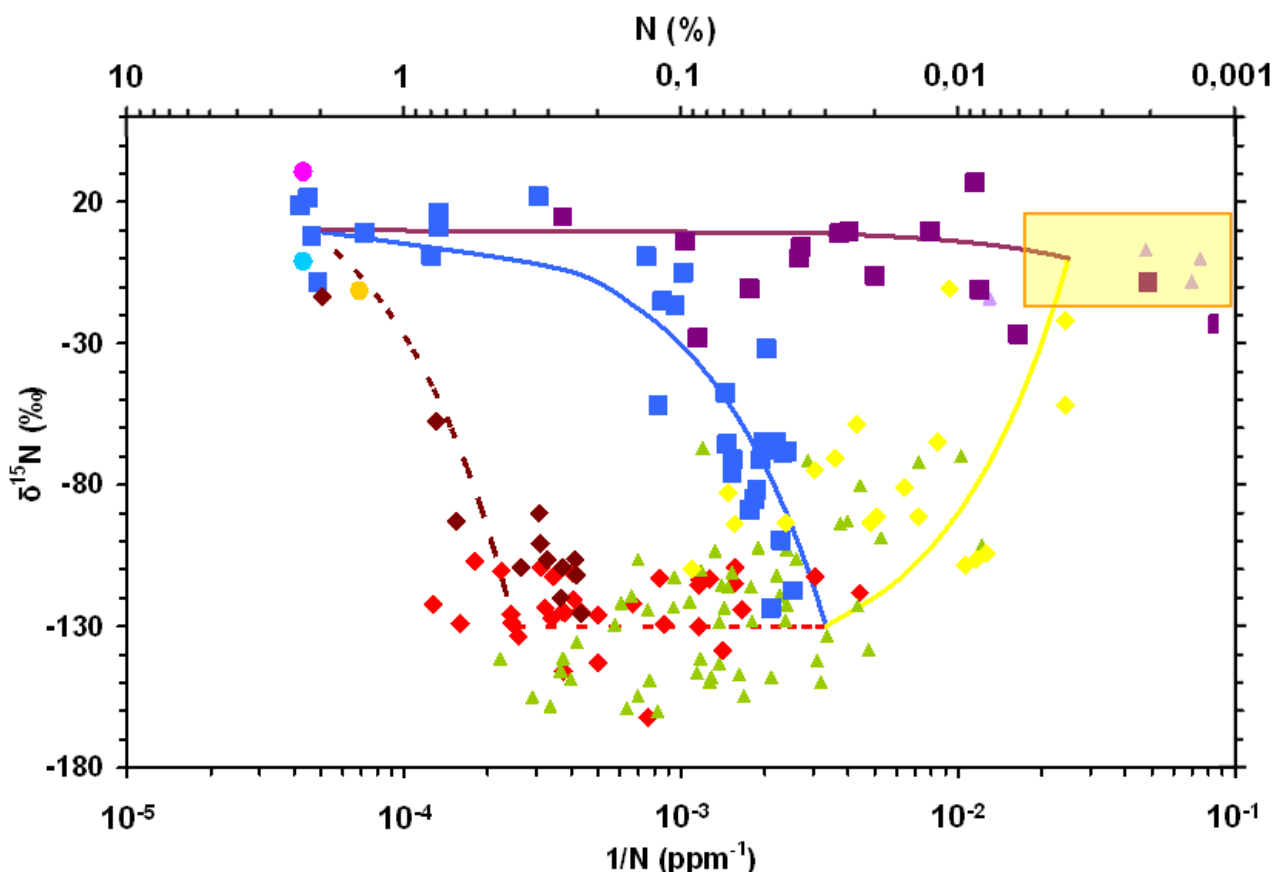


Figure IV-25 : Composition isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) carbonés en fonction des concentrations d'azote. Losanges rouges et bruns : grains et veines de carbone dans Acapulco respectivement (cette étude), triangles verts : carbonés dans Acapulco (El Goresy *et al.* 2005), carrés bleus : carbonés dans Lodran (cette étude), losanges jaunes : carbonés dans Yabrin 003 (cette étude), carrés violets : carbonés dans GRA 95209 (cette étude), et triangles mauves : carbonés dans GRA 95209 (McCoy *et al.* 2006). Les données sont représentées le long de droites de mélange (droites rouge et brune, Acapulco ; droite bleue, Lodran ; droite orange, Yabrin 003 et droite violette, GRA 95209) ayant comme points communs soit une composition chondritique, un faible $\delta^{15}\text{N} \sim -130$ ‰, ou la valeur de l'altération terrestre $\delta^{15}\text{N} \sim 0$ ‰. Les points bleus, roses et oranges sont la MOI de la chondrite carbonée Orgueil (CI), Murchison (CM) et MET 96503 (OC), respectivement (données d'Alexander *et al.*, 2007). Le rectangle orange correspond à la contamination terrestre.

Le même raisonnement peut s'appliquer à GRA 95209, une lodranite, qui est aussi altérée mais qui a des valeurs comparables à celles de Lodran. Les données de GRA 95209 définissent une droite de mélange entre un composé riche en azote (~ 2 wt%) ayant un $\delta^{15}\text{N}$ proche de celui des chondrites carbonées ($\sim +10$ ‰) et le même composé que Yabrin 003 correspondant à une contamination (altération) terrestre. Cette droite de mélange est un mélange entre des effluents riches en nitrile et des effluents enrichis en pyrrole, comme pour Lodran. Mais la contamination par l'azote (atmosphérique) terrestre a augmenté le $\delta^{15}\text{N}$.

Nous pouvons en conclure que le précurseur des carbonés carbonisés et graphitisés des acapulcoïtes – lodranites est probablement une matière organique insoluble proche de celle des chondrites CI-CM. La gamme de variation du $\delta^{13}\text{C}$ est due au fractionnement isotopique durant les carbonisations primaires et secondaires. Et les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ reflètent la perte et la préservation

des différents composés azotés de la MOI initiale, les nitriles labiles avec un $\delta^{15}\text{N} \geq +900 \text{ ‰}$ et les pyrroles réfractaires avec un $\delta^{15}\text{N} \sim -150 \text{ ‰}$.

Ces données complémentaires renforcent le modèle proposé dans l'article ci-dessus (Figure IV-26). Un impact intervient après le pic de température du corps-parent des A-L du à la décroissance de ^{26}Al et pourrait correspondre à l'impact ayant entraîné la fragmentation du corps parent (Göpel *et al.*, 2010). Cet impact qui aurait eu lieu plus près de la région de formation des acapulcoïtes que des lodranites apporte la MOI chondritique et induit un chauffage local du corps parent. La MOI est alors carbonisée et des résidus et des effluents sont formés. Si la température est suffisante, les résidus peuvent être graphitisés avec l'aide du fer agissant comme catalyseur ; c'est le cas de Yabrin 003, d'Acapulco et en partie de GRA 95209. En revanche, pour Lodran, issu vraisemblablement d'une zone plus profonde du corps parent, l'augmentation de la température due à l'impact est très faible, et le refroidissement post-métamorphisme était déjà avancé. Sa source de MOI est probablement les effluents riches en carbone et migrant dans les fractures et les remplissant pour former des veines. Ils sont seulement carbonisés car la température est trop faible pour qu'une graphitisation catalysée par le fer ait lieu. Les carbones de GRA 95209 ont été produits par graphitisation catalytique à la fois des résidus et des effluents riches en carbone.

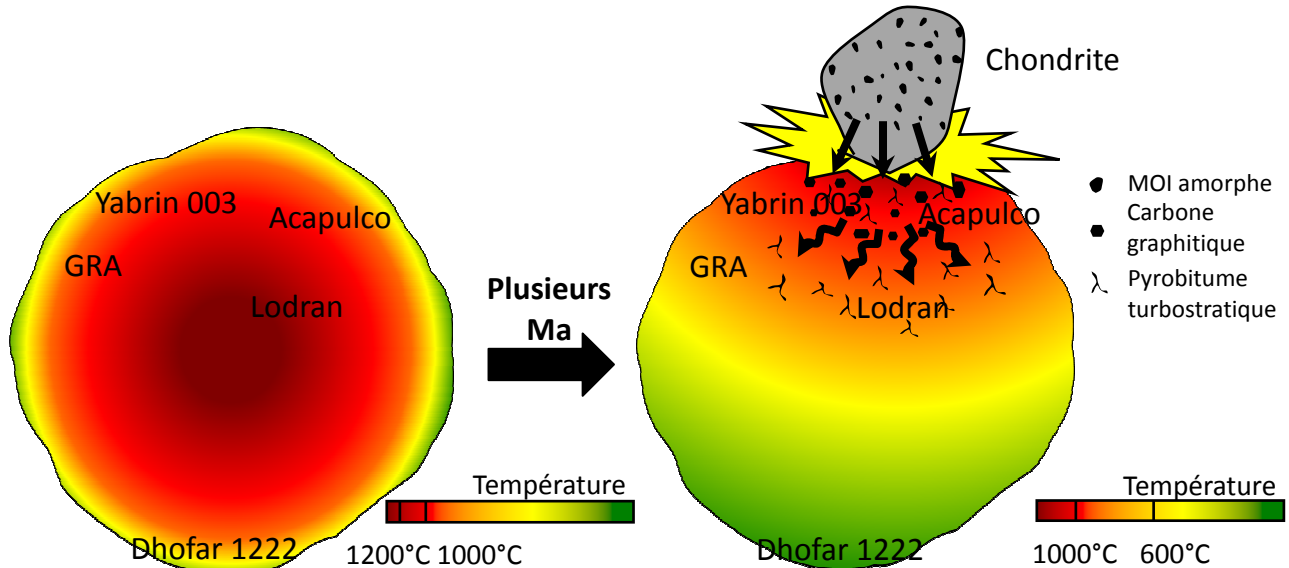


Figure IV-26 : Représentation schématique du corps parent des acapulcoïtes-lodranites au cours du temps. Les fausses couleurs représentent la température atteinte dans le corps parent. Le modèle de gauche montre la structure thermique attendue de la décroissance des radionucléides de courte période, qui est en accord avec de nombreuses propriétés des météorites A-L. Un petit corps de composition chondritique induit une forte élévation locale de la température, maximale au point d'impact (modèle de droite). Le gradient thermique post-choc gouverne la carbonisation et la graphitisation de la MOI exogène. En effet, après plusieurs millions d'années, la température initiale a assez diminué pour être superposée par celle due à la vague de chaleur associée à l'impact qui a introduit la MOI chondritique dans le corps parent des A-L.

Les carbones de Yabrin 003 étant plus graphitisés que ceux d'Acapulco, ils seraient vraisemblablement issus d'une zone plus proche du point d'impact. GRA 95209 est intermédiaire entre les acapulcoïtes et les lodranites et se situerait donc entre Acapulco et Lodran mais probablement plus proche d'Acapulco que de Lodran. Les météorites ne possédant pas de carbone (NWA 752 et Dhofar 1222) seraient quant à elles situées à l'opposé de l'impact du corps apportant la MOI et n'auraient ainsi pas subi d'augmentation de température. Ça serait pour cela que l'on peut encore observer des reliques de chondres dans certaines d'entre elles.

L'analyse géochimique détaillée des acapulcoïtes et des lodranites ne fait pas de distinction binaire entre des météorites comme Acapulco ou comme Lodran mais suggère plutôt un continuum avec des acapulcoïtes primitives, des acapulcoïtes typiques, des acapulcoïtes évoluées, des météorites transitionnelles et des lodranites typiques (Floss, 2000 ; Patzer *et al.*, 2004). Notre étude de 6 acapulcoïtes et de 2 lodranites suggère une situation analogue où chaque météorite aurait son propre enregistrement de cet apport exogène de matière organique avec une quantité variable de matière organique introduite (y compris aucune), une proportion de carbonisats résiduels et de pyrocarbones variables et un degré de graphitisation variable, les moins graphitisées étant systématiquement enrichies en pyrocarbones, jusqu'à la situation extrême de Lodran où il a dû y avoir une migration important des effluents loin de l'impact.

Chapitre 5

Réalisation d'analogues expérimentaux

Chapitre 5 Réalisation d'analogues expérimentaux

1. RESUME

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les carbones des acapulcoïtes - lodranites étaient systématiquement inclus dans les phases métalliques (FeNi). Certaines morphologies de ces carbones comme les « rosettes » sont étrangement similaires à celles généralement observées dans les fontes grises (Margerie, 1989 ; Jault, 2010). Ceci suggère fortement que ces carbones structuralement semblables au graphite peuvent aussi être formés par des interactions entre du métal et de la matière organique, comme c'est le cas entre le fer et le coke dans les hauts-fourneaux. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de combiner observation « naturaliste » de météorites avec celle d'analogues expérimentaux, obtenus dans les conditions les plus proches possible de celles régnant sur le corps-parent des météorites A-L.

Ces analogues ont été élaborés en chauffant sous atmosphère inerte (argon) un mélange de coke de saccharose traité à 400°C, noté CS400, (un analogue chimique et structural de la matière organique chondritique) et de fer dans des proportions 90 wt% de fer + 10 wt% de CS400, similaires aux proportions Fe/MOI des A-L et ce, dans des températures (650, 900, 1200 et 1600°C) mises en jeu lors de la différenciation du corps parent des A-L. Les carbones obtenus ont été caractérisés par METHR et par microspectrométrie Raman, et ont été systématiquement comparés aux objets naturels (carbones météoritiques).

A 650°C, aucune modification structurale et nanostructurale significative n'a pu être observée. A 900°C, c'est-à-dire à une température inférieure au second eutectique (voir figure 2, p. 203), alors que le fer est supposé être toujours à l'état solide, des changements structuraux ont été détectés par la microspectrométrie Raman, au niveau de la partie externe du grain de carbone, directement en contact avec le fer. De plus, les observations METHR sur des sections FIB réalisés à travers des grains de carbone ont confirmé l'hétérogénéité de ces transformations. Si le cœur des grains n'est pas modifié, leurs bords le sont nanostructuralement (formation de macropores) et structuralement (feuillets de graphène plus grands et mieux empilés). Ceci indique l'importance du phénomène de diffusion (du fer dans le carbone et du carbone dans le fer) et ce à l'état quasi-solide. Ces "inter-diffusions" ont été mises en évidence par des analyses EDX effectuées par MEB. A 1200°C, c'est-à-dire au dessus du second eutectique, le fer devient liquide et la diffusion est alors favorisée. La MET permet d'observer la coexistence de lamelles fortement graphitisées avec du

carbone macroporeux faiblement graphitisé. Et enfin à 1600°C, le coke de saccharose est entièrement transformé en lamelle de graphite, alors qu'en absence de fer, ce carbone restait entièrement mésoporeux et turbostratique.

Cette étude confirme que la formation du graphite à partir de carbones non graphitisables pendant un traitement thermique en présence de fer requiert des changements nanostructuraux. La transition de carbones mésoporeux à macroporeux puis à un carbone lamellaire permet l'empilement de larges feuillets de graphène dans l'ordre tripériodique AB du graphite. La diffusion du carbone dans le fer semble être un paramètre essentiel. L'ampleur de cette diffusion dépend de l'état solide ou liquide du fer. Nos analyses EDS montrent clairement que la diffusion commence dès 650°C quand le fer est encore à l'état solide. A 900°C, les transformations sont plus importantes bien que le fer devrait être encore à l'état solide (on observe cependant un effet un début de frittage des grains de fer). Les deux types de diffusion (du fer dans le carbone et du carbone dans le fer) sont présents et les solutions solides, plus ou moins ordonnées, obtenues correspondent à la formation de carbures de fer *sensu lato*. Leur présence a été confirmée par TEM, EDS et par microspectrométrie Raman. Le mécanisme qui nous semble le plus probable lorsque le fer est encore dans un état quasi-solide, est la décomposition de carbures de fer instables thermiquement. Lorsque, pour des températures proches de l'eutectique, le fer est partiellement ou complètement à l'état liquide, la migration du carbone au sein du fer est favorisée. Quand la sursaturation du fer en carbone est atteinte, ce dernier est rejeté sous forme de graphite. Le mécanisme qui nous semble le plus probable est donc la dissolution-rejet.

Cette étude montre également l'effet important de la durée du traitement thermique sur l'évolution de la transformation structurale. Cet effet de la cinétique a pour but de mieux appréhender l'effet possible des temps géologiques (millions d'années) sur ce type de graphitisation. À 650°C, les changements nanostructuraux et les changements structuraux ultérieurs sont seulement "ponctuels", indépendamment de la durée. En revanche, dès 900°C, les phénomènes de diffusion apparaissent et sont fortement dépendants de la durée. Des carbones plus ou moins macroporeux et mieux organisés (parois de pores constituées d'empilements d'un nombre plus important de feuillets plus plans et plus grands) sont formés sur les bords de grains. À 1200°C, et particulièrement pour de longs temps de résidence, tout le carbone mésoporeux de départ est transformé et, localement, le stade graphite peut être atteint. À 1600°C, le coke de saccharose est entièrement transformé en carbone lamellaire et la graphitisation est pratiquement complète, indépendamment du temps de résidence.

Ces carbones expérimentaux reproduisent bien les différents carbones mis en évidence dans

les carbones naturels des météorites issues du corps-parent des Acapulcoites-Lodranites. Ainsi, les carbones d'Acapulco, de GRA 95209 et de Yabrin 003 sont constitués de mélanges de lamelles de graphite *sensu stricto* et de phases macroporeuses plus ou moins graphitisées, comparables aux analogues de laboratoire obtenus à 1200°C (et même 900°C si on considère de longues durées de traitement thermiques, simulant mieux les durées géologiques). Les mêmes relations de phase entre le fer et les carbones "catalytiques" sont observées dans les échantillons naturels et les échantillons expérimentaux (cf. les figures 3 et 4 de l'article suivant, proposé à Carbon). Dans les deux cas, la formation de graphite est due à la présence d'un fort excès de fer, et résulte probablement d'un mécanisme de dissolution-rejet pour les températures pour lesquelles le fer est au moins partiellement à l'état liquide. En revanche, quand la transformation s'opère à l'état solide, la décomposition de carbures instables semble plus probable. Ces analogues démontrent que du graphite a pu se former sur le corps-parent à aux températures estimées pour le pic de métamorphisme (1100-1300°C). Le carbone de la météorite Lodran est extrêmement différent, puisqu'il est resté entièrement turbostratique et mésoporeux et que le graphite y est complètement absent; il est assez comparable aux carbones expérimentaux obtenus à 650°C. Il n'y a donc pas eu de catalyse, ce qui semble paradoxal au vu des températures du pic de métamorphisme (1300°C) et l'abondance de fer. Ceci signifie que le carbone de Lodran a été mis en place après le pic de métamorphisme au sein des fissures de phases métalliques refroidies et dont la température n'a plus excédé 650°C. Cette très importante observation est à l'origine du scénario que nous proposons pour l'histoire thermique et collisionnelle du corps parent des A-L. Ce scénario, conforté par les mesures des compositions isotopiques des carbones de ces météorites, est présenté dans l'article précédent (voir chapitre 4) qui est soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Cette étude a aussi permis de contraindre un peu mieux les deux phénomènes thermiques majeurs (la carbonisation et la graphitisation) à l'origine des carbones industriels, mais aussi des carbones naturels. Il est apparu au cours de cette thèse extrêmement important de pouvoir distinguer facilement ces deux notions dans l'étude des carbones extra-terrestres, mais aussi de leurs analogues expérimentaux. Grâce à des travaux effectués sur des carbones de références, graphitisables (cokes d'anthracène) et non graphitisables (carbonisats de saccharose), nous avons pu exploiter les résultats de microspectrométrie Raman, particulièrement aisés à obtenir en comparaison avec les études de MET, pour distinguer ces deux phénomènes thermiques (Rouzaud et al, Carbon 2012).

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

2.1. Choix du creuset

Les études précédentes (Oberlin et Rouchy, 1971 ; Blanche *et al.*, 1995 ; Monéger, 1998) ont toutes été réalisées dans des creusets en graphite. Afin de vérifier l'absence d'interactions du fer avec le creuset de graphite, une première expérience fut réalisée à 1600°C avec un creuset de graphite contenant une poudre de grains micrométriques de fer pur utilisé comme « témoin ». La bille de fer obtenue à l'issue du traitement thermique était incrustée de graphite (Figure V-1). Ceci indiquait donc que le creuset en graphite avait réagi avec le fer pour donner des paillettes de graphite. Il était donc absolument exclu d'utiliser de tels creusets de graphite si nous voulions suivre la formation de graphite dans une matière carbonée, en présence de fer. Il est à noter que les résultats acquis antérieurement avec ce type de creuset ne peuvent être exempts de tels artefacts.

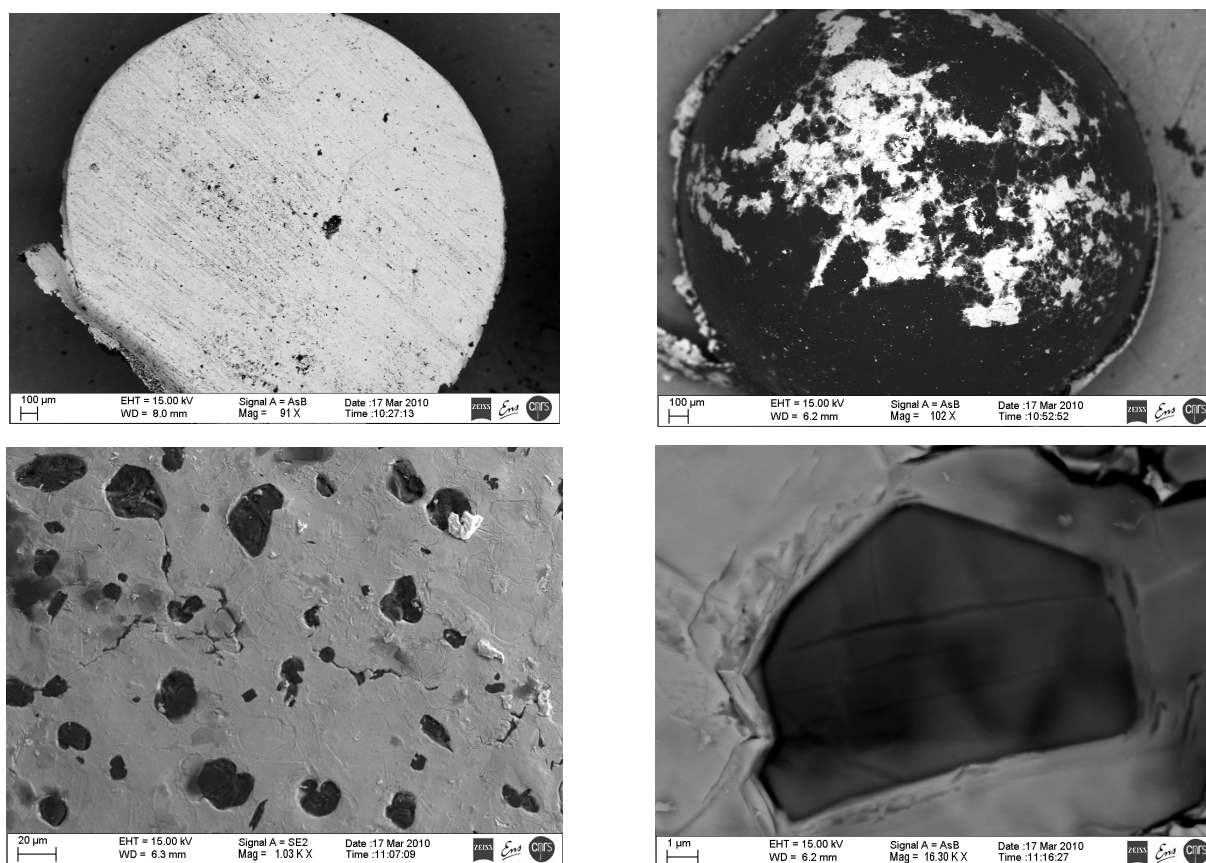


Figure V-1 : Images de microscopie électronique à balayage représentant : a) l'intérieur et b) l'extérieur d'une bille de fer, sciée en deux, incrustée de graphite, obtenue à 1600°C dans un creuset en graphite; c) vue à plus fort grandissement de la matrice de fer avec ces grains de graphite; d) grain de graphite.

Nous avons donc pris un creuset en carbone vitreux exempt de graphite et supposé inerte chimiquement. Nous avons réalisé la même expérience que précédemment et le fer a fortement réagi avec le creuset et l'a même traversé (Figure V-2) ! Ceci nous a confirmé que les carbonés les

plus désordonnés étaient les plus réactifs avec le fer.

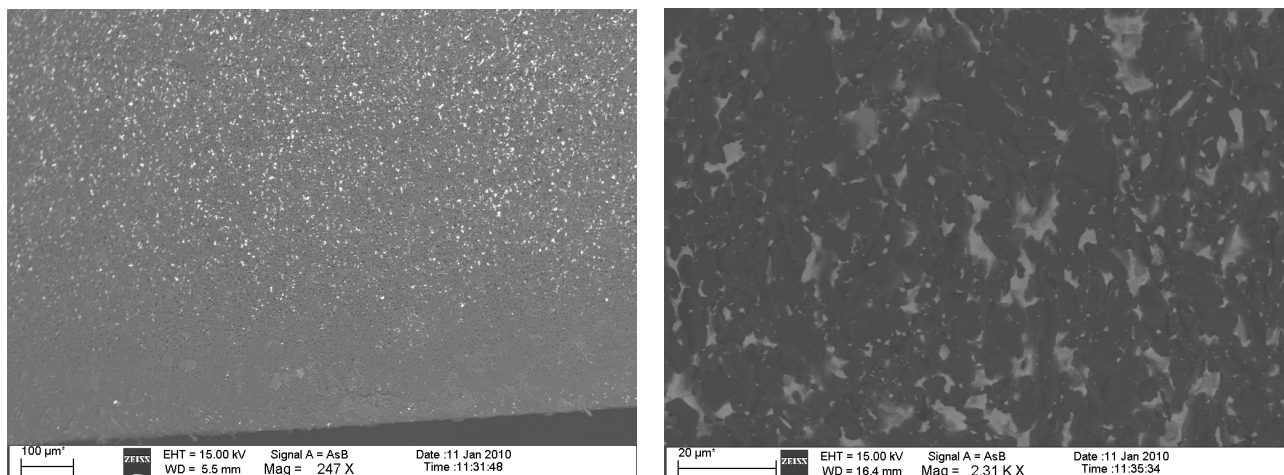


Figure V-2 : Images de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (le carbone apparaît en noir et le fer en blanc) d'un creuset en carbone vitreux ayant contenu du fer chauffé à 1600°C. Le fer s'est infiltré dans la microporosité de ce carbone vitreux.

Tout creuset à base de graphite, et même de carbone doit donc être absolument proscrire. Nous avons alors opté pour de petits creusets en nitrure de bore qui sont thermiquement stable jusqu'à 3000°C sous atmosphère inerte. Nous avons vérifié qu'il n'y avait aucune interaction avec le fer détectable en MEB, même après des traitements thermiques à 1600°C.

2.2. Elaboration des analogues

Nous remplissons les creusets avec un mélange 90% en poids de fer – 10% en poids carbone. Le carbone est un coke de saccharose recuit à 400°C (CS400) qui a été défini comme étant un analogue de la matière organique insoluble (MOI) des chondrites aussi bien chimiquement que structuralement et nanostructuralement au vu des images de METHR (Derenne *et al.*, GCA, 2005). Le fer utilisé est une poudre de fer pur, dont les grains ont une dimension micrométrique (voir Figure V-2 de l'article ci-après). Dans les météorites, la phase métallique contenant le carbone, la kamacite, contient 90% en poids de fer et 10% en poids de nickel. Le rapport quantité de MOI sur quantité de fer dans les A-L étant de l'ordre de 1/9, nous avons choisi d'effectuer des mélanges avec 90% en poids de fer (270 mg) et 10% en poids de carbone (30 mg). Les creusets sont maintenus ensemble dans un porte – creuset en graphite (Figure V-3) qui est suspendu dans le four par un fil de platine.

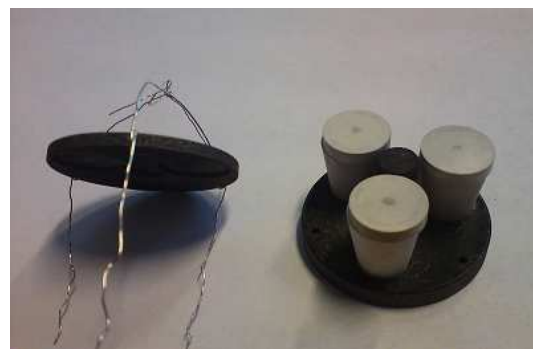
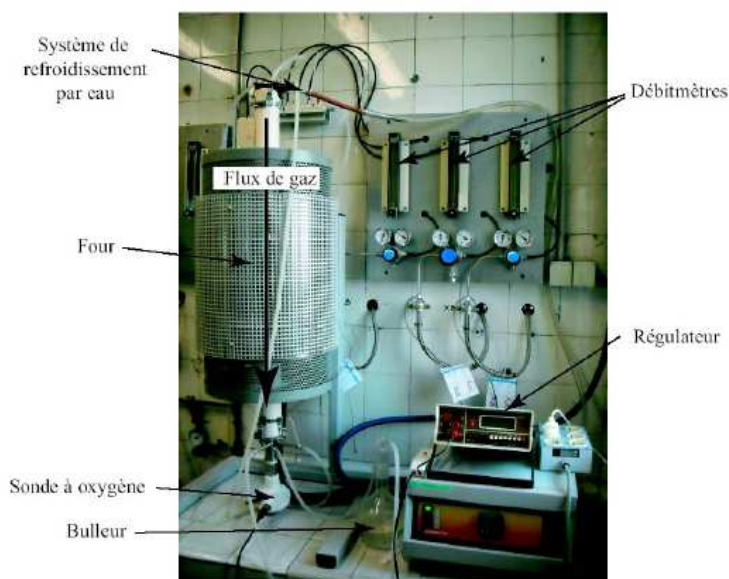


Figure V-3 : Four vertical de pyrolyse du laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure (à gauche) et creusets en nitrure de bore utilisés (3 creusets fermés par un couvercle en BN sont placés dans un support en graphite; la nacelle ainsi constitué est suspendue par des fils en platine dans le tube vertical maintenu sous balayage de gaz inerte; lors de la trempe, on joue sur la longueur des fils pour sortir la nacelle hors de la zone chaude du four.

Différents traitements thermiques et atmosphériques ont été effectués afin de pouvoir équilibrer au mieux nos échantillons : avec des températures comprises entre 650°C et 1600°C, sous atmosphère inerte (toute trace d'oxygène doit être proscrite pour éviter tout phénomène d'oxydation ou, pire, de combustion) sous argon. Deux types de palier ont été réalisés, l'un de 30 min et l'autre de 5h afin de mettre en évidence un rôle éventuel de la cinétique. Puis une trempe rapide est effectuée afin de « figer » la réaction, en faisant coulisser, en quelques secondes, l'échantillon à l'intérieur du tube sous atmosphère inerte jusqu'à une zone froide placé à l'extérieur du four.

L'influence de la cinétique a été évaluée en effectuant des expériences à 900°C avec différents temps de palier (0, 3, 10 et 30 min puis 5, 10 et 50 h). Nous avons utilisé la microspectrométrie Raman -qui est une méthode plus rapide et plus quantitative que la MET- pour évaluer l'évolution de la structure du carbone au cours du temps.

3. ARTICLE EN PREPARATION POUR SOUMISSION A CARBON INTITULE :

Graphitization at low temperatures (600 – 1200°C) in presence of iron – Planetological implications

E. Charon^{1,2}, J.- N. Rouzaud¹, J. Aléon²

¹ *Laboratoire de Géologie, UMR CNRS 8538, Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 5, France.*

² *Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse, UMR CNRS 8609, University of Paris Sud XI, Bât 104 91405 Orsay Campus, France.*

ABSTRACT

Our objective is to know how 'true' graphite can be formed at "low" temperatures (< 1300°C), at a solid-state, and from precursors which are non graphitizing by a pure thermal treatment. Iron-saccharose char blends were heated between 650 and 1600°C. The so-obtained carbons were characterized by TEM and Raman microspectrometry. Our work confirms that the graphite formation from non-graphitizing carbons during a heat-treatment in presence of iron requires nanostructural changes. The transition mesoporous-macroporous-lamellar nanostructure allows a good stacking of large graphene layers within graphite tri-periodic order can develop. The carbon diffusion, even in a still solid iron, appears to be a key parameter. An important kinetic effect was also observed when the heat treatment duration is increased over 3 orders of magnitude. Raman allows a clear distinction between carbonization (formation of a pure carbon without polyaromatic unit growth) and graphitization (development of tri-periodic order and crystal growth). These data have useful application in cosmochemistry and planetology. These carbons are considered as pertinent experimental analogues of natural extraterrestrial carbons. It allows a better understanding of carbons and graphite formation in meteorites coming from differentiated parent-body (with an iron core). It explains why graphite can be formed in such "low-temperature" environment.

1. INTRODUCTION.

Graphite and graphitized carbons are observed in numerous contexts in meteorites and the mechanisms of their formation are potentially an important indicator of the physico-chemical conditions that were prevalent at the onset of solar system planets formation. The objective of this work is to elucidate in which conditions such extraterrestrial graphite could have formed. Our study is focused on a meteorite family (called the acapulcoites – lodranites from their representative

members Acapulco and Lodran) coming from a unique parent-body. On this planetesimal, the rocks were submitted to a prolonged thermal metamorphism for several million years. Peak heating temperatures undergone by the Acapulco and Lodran meteorites were typically on the order of 1100-1200°C during about 4 million years, Touboul *et al.* 2009. This thermal metamorphism is associated with the beginning of the formation of a metallic iron core, a process commonly referred to as planetary differentiation. In some meteorites coming from this parent-body, such as the Acapulco meteorite, the carbonaceous matter is expressed as highly graphitized carbons. In others, such as the Lodran meteorite, carbons are exclusively mesoporous and turbostratic, despite the fact that Lodran recorded, as proved by the study of its silicates, slightly higher peak heating temperature than Acapulco (~1200°C and ~1100°C, respectively (McCoy *et al.*, 1996, 1997)). The question of the formation - or of non-formation- of graphite on this specific planetoid is important since the answer should help planetologists to have a better understanding of the thermal regimes involved during the early stages of planet formation. From the Carbon Science point of view, the question of the origin of graphite from organic materials which are recognized as non-graphitizing carbons and at so moderate temperatures remains open. The present work is a contribution to reach these objectives. It was devoted to the study of experimental analogues of this extra-terrestrial organic matter and focused on the structural evolution occurring during a heat-treatment up to 1600°C of iron - nongraphitizing carbon blends, in conditions reproducing those met in early planets.

Graphite is industrially obtained by heating graphitizing carbons at about 3000°C in an inert or confined atmosphere (Delhaes, 2002). Graphitizing carbons come from oxygen-free precursors such as petroleum-cokes oil-tar-pitches and are characterized by a lamellar nanostructure (Oberlin, 1989). Their poly-aromatic Basic Structural Units -or BSU- show a parallel orientation within large domains (called "local molecular orientation" by Oberlin, 1989). The latter corresponds to optically anisotropic mosaics, the size of which being usually in the 10-100 µm range. During heat-treatment up to about 2000°C, the defects between neighbour BSUs are released and micrometre-sized stacks of planar graphene layers are formed. *Stricto sensu* graphitization can then progressively occurs and corresponds to the development of the tri-periodic order within graphene layers stacks (Oberlin, 1989; Rouzaud et Oberlin, 1989). On the contrary, the carbonization of oxygen-rich organic precursors, such as saccharose molecules, gives nongraphitizing chars. Oxygen atoms act as cross-linkers and the domains of local molecular orientation remains very small (< 10 nm). The development of the tri-periodic order cannot occur in so small domains (the stacks are limited to a few planar layers less than 10 nm in extent); graphitization is thus completely prevented. Even after

a heat-treatment up to 3000°C, only mesoporous and turbostratic carbons can be obtained (Rouzaud et Oberlin, 1989).

However, in some specific processes, graphitization can occur at much lower temperatures than the 3000°C required for the progressive industrial graphitization, and thermally nongraphitizing carbons can be entirely transformed into graphite. It is the case when high pressure is added during the pyrolysis (de Fonton, 1978, Oh, 1987, Beyssac et al, 2002). Graphite can be formed at temperatures as low as 1800°C when saccharose-based chars are heated under 0.5 GPa, and even 1000°C when pressure reaches 2 GPa. However, the graphite formation follows a completely different way from that described above for the progressive graphitisation of lamellar carbons. The key of this graphitization is the nanostructural changes occurring during the heat-treatment under pressure. Submitted to anisotropic stresses induced by the pressure, the microporous walls of the saccharose-based char collapse to give larger and larger pore walls. As directly seen by Transmission Electron Microscopy (TEM), a mesoporous, then a macroporous and at last a lamellar nanostructure are successively obtained as pressure increases. Such nanostructural changes allow a subsequent structural improvement and the graphitization itself (Beyssac et al, 2002). The formation of natural graphite on Earth under the combined effects of temperature and pressure passes through exactly the same nanostructural and structural changes (Beyssac et al, 2003). However, this mode of graphitization cannot have taken place in small planetesimals including the A-L parent-body. In fact, these early planetesimals are too small (less than 100 km) to lead to sufficient pressures ($< 0,3$ GPa) and tectonics cannot be reasonably invoked.

Catalytic graphitization is another plausible way to obtain graphite at moderate temperature and from nongraphitizing carbons. This way is well-known (Noda *et al.*, 1968; Baraniecki *et al.*, 1969; Liu et Loper, 1991a- 1991b; Negro *et al.*, 1993; Wang *et al.*, 1995) in the case of melted iron baths where graphite flakes floats on the liquid metal surface and probably result from a dissolution-reject mechanism. Graphite "rosettes" (Figure 1) are frequent in the grey iron pigs from blast furnaces.

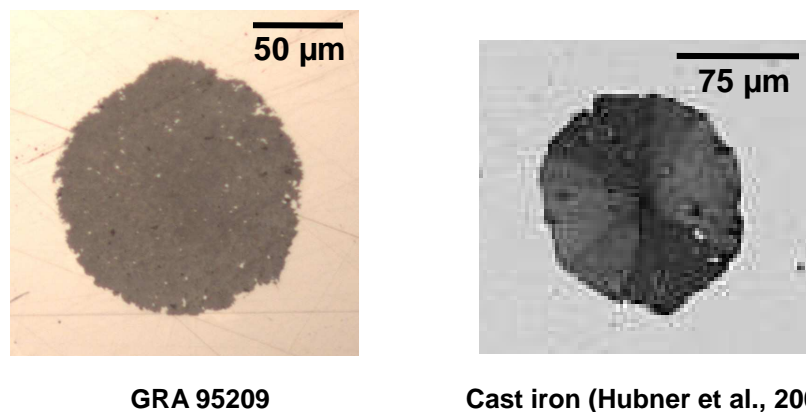


Figure 1 : Comparison between graphite “rosette” found in differentiated meteorites and in cast iron. Polished sections of rosettes observed by optical microscopy (reflected light) in an Acapulcoite meteorite (GRA 95209) on the left and, on the right, in cast iron (Hubner *et al.*, 2007)

Such graphite is formed from at best partially graphitizing metallurgical cokes and their formation can be attributed to decomposition of iron carbide or dissolution-reject mechanisms. Studies were devoted to a better understanding of the catalytic effect due to iron. The case of iron nanoparticles is acting as catalyst for the formation of more or less graphitized carbon nanofibre and/or nanotubes (Monthieux, 2006). The usual carbon source is then a carbon-rich gas (CO, light aromatic hydrocarbons, ...) favouring the dissolution of carbon atoms from the gas into iron nanoparticles. Carbon oversaturation leads to the expelling of large and well-stacked graphene layers and the formation of nanocarbons (Audier, 1980; Pinault *et al.*, 2004; Pinilla *et al.*, 2011). Such a mechanism cannot obviously explain graphite formation from solid-carbons as are cokes in blast furnaces ... or organic macromolecules on thermally metamorphosed planetesimals. To better constrain graphite formation from nongraphitizing carbons during heat-treatment in presence of iron, experiments were carried out in the 60's (Albert *et al.*), then in the 90's (Blanche *et al.*, 1996, Monéger *et al.*, 1998). All these works were carried out on similar nongraphitizing organic precursors (saccharose, phenolic resins), at relatively high temperatures (1600-2000°C, i.e. above the melting point of pure iron) using rather small quantities of iron (from a few wt % up to 50 wt %). These studies clearly show that, again, drastic nanostructural changes, from microporous to lamellar ones, are required to allow graphite formation. The amount of graphite lamellae increases with (i) the temperature of treatment, (ii) the amount of iron in the blend and, to a lesser extent with the residence time at the highest temperature of treatment (HTT). For instance, at 1600°C, the microporous char is entirely transformed in graphite in a few minutes with 50 wt % iron, whereas graphite amount decreases at less than 50% when only 8 wt % iron is added to a phenolic resin, even after few hours of treatment (15min, 2h30 and 10h) (Monéger, 1998).

In comparison with these experiments, an eventual "iron-assisted catalytic" graphitization of

organic matter on the A-L parent body requires some specific conditions, the most drastic one being the temperature of treatment probably never overpasses about 1200°C. However, the iron/carbon ratio is favourable since it is about 10 in the considered meteorites. Moreover, and even if it is only a second-order parameter, the long durations of heat-treatment (typically several million years) probably allows a more complete graphitization. The most restrictive conditions being probably the temperature of treatment, we chose to investigate the temperature effect in a range acceptable for an extrapolation to parent-body conditions, *i.e.* in the 600-1600°C range, and especially at about 1100-1200°C. In this range, and as predicted by the Fe-C phase diagram of the Figure 2, carbon is always in a solid state, whereas iron was probably solid up to about 1150°C (eutectic temperature) and liquid above.

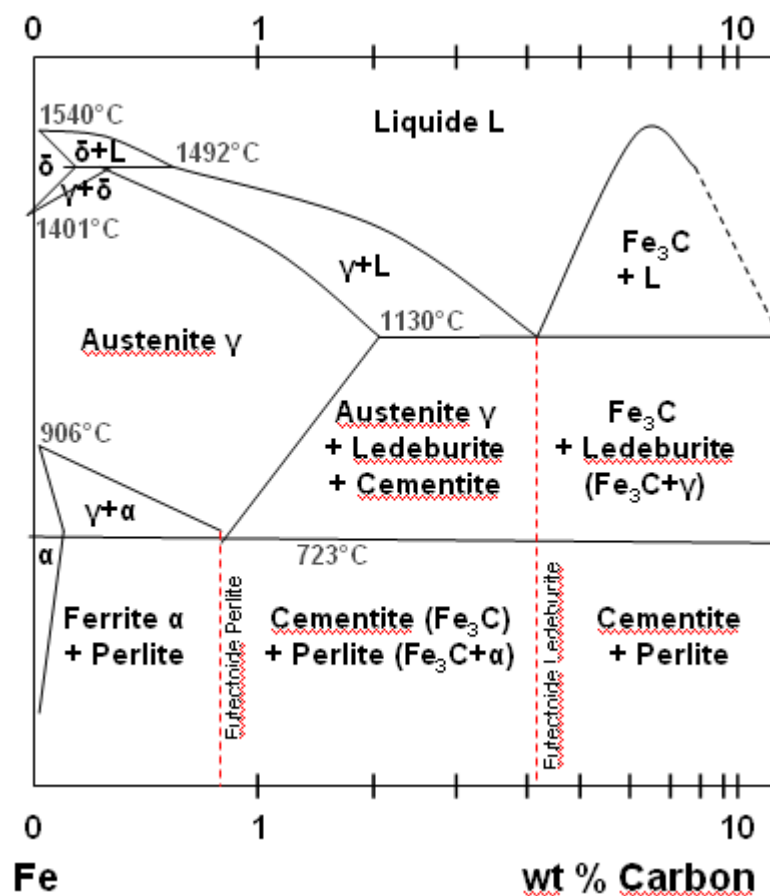


Figure 2 : Fe-C phase diagram (adapted from Bird *et al.*, 1981).

In the present work, we therefore selected 4 temperatures of treatment (650°C *i.e.* when carbon and iron are both in a solid state, 950 and 1200°C, *i.e.* significantly below and slightly above the eutectic temperature, respectively, and 1600°C when the iron is completely melted). This last temperature also corresponds to the lowest temperature previously studied. We chose a saccharose-based char obtained by pyrolysis at 400°C of pure saccharose. This char is effectively very chemically and structural similar to the insoluble organic matter of the most primitive meteorites

(the undifferentiated chondrites, which are aggregates of primordial solar system dust) and is an assumed up to now to be the most realistic analogue. The iron/char weight ratio will be 9, i.e. the usual value met in the meteorites.

We will follow the evolution of the carbon submitted to this heat-treatment, at first with Raman microspectrometry, which allows a rapid estimation of the structural improvement. Then, a detailed TEM study will be performed in order to characterize without ambiguity the occurrence of graphite. Moreover, TEM is the only technique able to image directly the nanostructure. We will check if nanostructural changes are involved in the structural improvement, i.e. in the graphitization itself, as it can be deduced from the previous work. Such a study should allow to determine the different of solid carbons obtained at different temperatures, which being unspecified on the phase diagrams which only indicates the presence of "carbon" ("C") without supplementary precision. From this work, we expect to obtain indications on possible mechanisms of graphite formation. Dissolution and migration of carbon into iron are expected.

In fact, structural changes were already described for carbons impregnated with iron and heated below 1000°C; dissolution and migration of carbon in a still-solid matrix must thus be invoked. In order to evidence this diffusion and to specify the consequences on structural improvement, FIB sections will be realized on iron-carbon blends heated at 900°C, a temperature for which iron is probably still solid. Diffusion of carbon within iron will be followed by EDX.

The heated carbon-iron blends being possible experimental analogues of the carbon-iron matrix submitted to an extra-terrestrial metamorphism on the A-L parent body, some consequences on the graphite formation (or, *a contrario*, on the absence of graphite formation) on the A-L parent body will be succinctly discussed. A more extensive discussion of the implications for the formation of telluric planetesimals and the early history of the solar system can be found in a companion paper submitted to *Geochimica and Cosmochimica Acta*.

2. EXPERIMENTAL.

2.1 Samples.

We chose a saccharose-based char (obtained at 400°C) as representative of the pristine meteoritic organic matter ($C_{100}H_{46}N_{10}O_{15}S_{4,5}$ (Pizzarello *et al.*, 2001)) since they are structurally and chemically similar (H/C and O/C of SC400 = 0.53 et 0.123, respectively (Oberlin and Rouzaud,

1989)) (Figure 3). 90% iron - 10% char blends were heated under argon at 650, 900, 1200 and 1600°C (heating rate: 300°C.h⁻¹), i.e. at temperatures typical of thermal metamorphism associated with planet formation. Residence time at the highest temperature was 30 min or 5h (one order of magnitude difference in run durations) then the blend was quenched. We use boron nitride crucibles because graphite or glassy carbon crucibles react with iron. Indeed, blank experiments where pure iron is heated in a graphite crucible and quenched, iron metal in the run product contains numerous graphite flakes inclusions. Similarly, when pure iron is heated in a glassy carbon crucible, a reaction between iron and the carbon crucible is observed, with diffusion of Fe throughout the crucible.

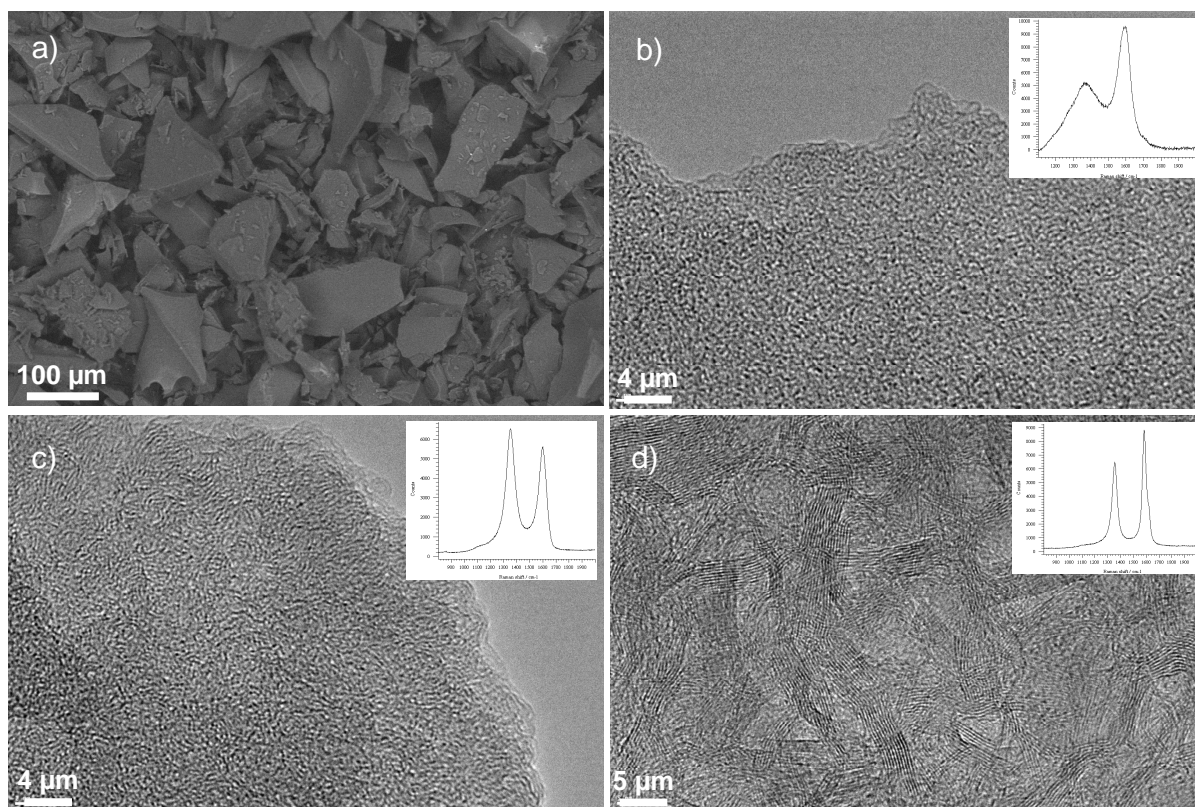


Figure 3 : Structural evolution of the CS 400°C under a pure thermal treatment at 3000°C (in absence of iron). a) SEM image (secondary electron mode) of the virgin as received SC400 powder before the heat treatment; **b, c and d :** HRTEM images with the corresponding Raman spectrum in inset, **b)** raw SC400 (note the presence of nanometre-sized polyaromatic structural unit and the high structural disorder evidenced by the broad and intense Raman defect band), **c)** after heat-treatment at 1600°C (slight structural improvement : the D band is less broad), and **d)** SC after heat-treatment at 3000°C (note this carbon is still mesoporous and disordered (important D band in the Raman spectrum)).

2.2 Multiscale organization:

- Optical microscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM)

The morphologies (i.e. the geometrical shapes at the micrometre scale) and mineral associations of carbons and iron were observed with a Leica DMR XP optical microscope in reflected light and with a Zeiss Sigma SEM equipped with a field emission gun (practical resolution

about 10 nm) and with an Oxford 50mm² X-ray detectors for Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS analysis). Scanning electron microscopy was performed using a 15 kV accelerating voltage at Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure in Paris. The different phases (carbons, carbides, and iron) were identified by their C and Fe contents determined by EDS on μm^3 volumes. Both backscattered and secondary electron imaging modes of SEM are used. We observed evolution of iron grains with temperature (solid, sintered or melted (Figure 4)), or carbon morphologies (lamellar or porous), and interactions between iron and carbon.

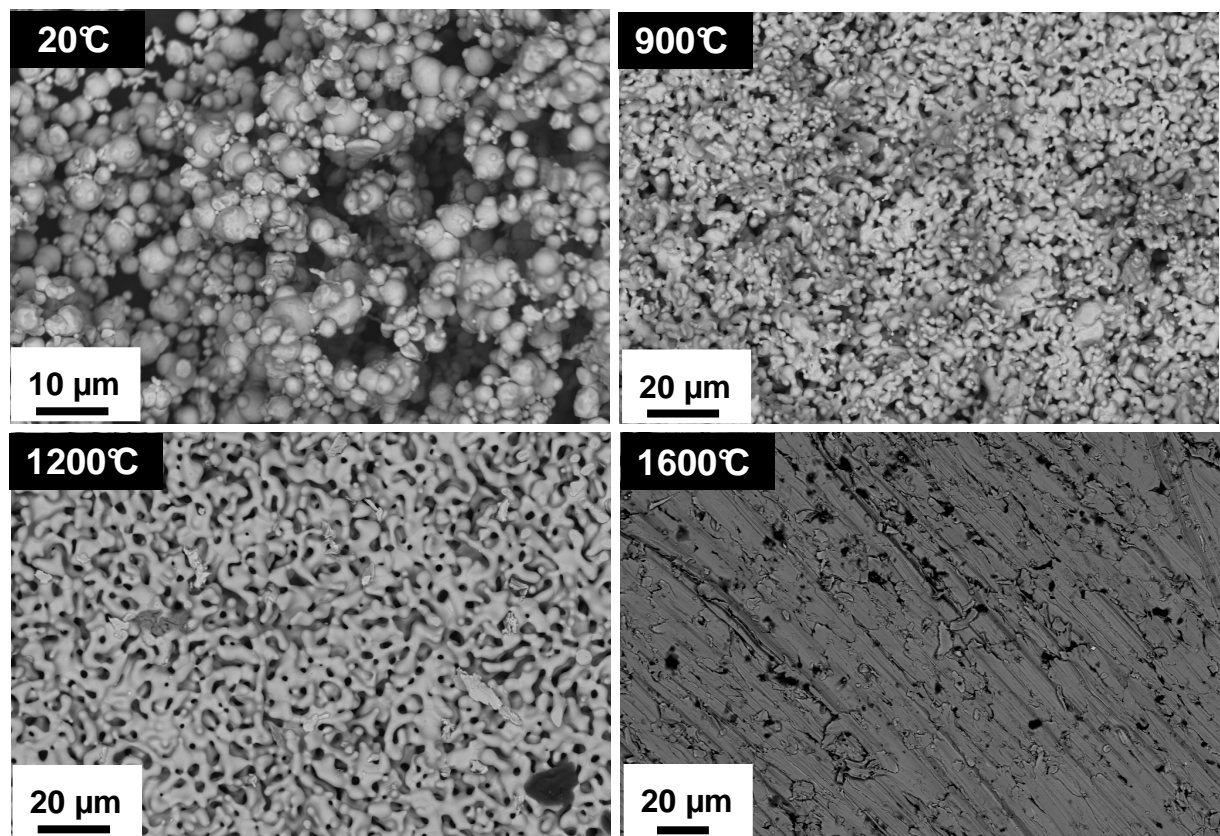


Figure 4 : Backscattered electrons SEM micrographs of the evolution of iron grain morphology with temperature. At 20°C, iron is solid; at 900°C, iron grains begin to sinter; at 1200°C, iron grains are entirely sintered, and at 1600°C, iron is melted (flow texture).

- Raman microspectrometry

Raman microspectrometry was used to evaluate the organization of carbons at the structural (atomic) scale, and especially a degree of order, frequently abusively assimilated to the graphitization degree. In combination with an optical microscope, different areas can be carefully analyzed, since the focusing of the incident laser beam on $1\ \mu\text{m}^2$ areas allows analysis of $0.1\ \mu\text{m}^3$ volumes (the penetration depth of the laser within carbon phases being typically about 100-200 nm). Pure graphite is characterized by a sole band at $1581\ \text{cm}^{-1}$ (referred to as "G band") in the first order region of the spectrum ($1000\text{-}2000\ \text{cm}^{-1}$) attributed to the E_{2g} mode of molecular vibration

(Tuinstra-Koenig, 1970). With an increase of their structural disorder, carbons frequently show additional bands commonly called "defect bands" (Sadesky *et al.*, 2005; Beyssac *et al.*, 2002). Using the G band and defect bands, three main types of carbons can be identified: graphite, disordered carbon and amorphous carbon. The spectrum of "true" graphite shows a unique and fine ($< 20 \text{ cm}^{-1}$) G band and the triperiodic order is detected in the second order spectrum by anisotropy of the 2700 cm^{-1} band (Lespade *et al.*, 1982, 1984). Amorphous carbons have a single broad and asymmetrical band centred at about 1500 cm^{-1} . Disordered carbons, by contrast, usually show three defects bands, the strongest being the D_1 band (frequently simply called "D" by numerous authors) centred at about 1350 cm^{-1} . This band intensity is related to L_a , the diameter of the polyaromatic structure (as measured by X ray diffraction). Different quantitative relationships were established between L_a and the intensity ratio of the D_1 and G bands (I_{D1}/I_G intensity ratio, Tuinstra-Koenig, 1970) or their surface A_{D1}/A_G ratio (Rouzaud and Beny, 1983; Bernard *et al.*, 2010). The D_2 band appears as a shoulder on the G band and is centred at 1620 cm^{-1} . It is frequently attributed to a distribution of interlayer spacing (Sadesky *et al.*, 2005). The D_3 band is located at about 1520 cm^{-1} . It could be due to the presence of sp^3 carbon in sp^2 structures (Rouzaud and Béný, 1983), although this attribution is still debated. The various (natural or industrial) graphitization processes all lead to the decrease of the defect bands (in width and in surface) and a narrowing of the G band (Bény and Rouzaud, 1985; Beyssac 2003; Ammar *et al.*, 2010).

Spectra were acquired in ambient conditions using a Renishaw INVIA spectrometer, at the Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure in Paris. This device is equipped with an Ar laser source giving an incident beam with a 514.5 nm wavelength (i.e. 2.41 eV), focused through a Leica microscope. The Rayleigh scattering component was removed by a Notch filter, and the Raman-scattered light was dispersed by a holographic grating with 1800 lines/mm and detected by a CCD camera. A very low incident power (2 mW) was used to avoid heating effects and sample damage (Beyssac *et al.*, 2002; Quirico *et al.*, 2009). As graphitized carbons are optically anisotropic, we used a circular polarization to obtain significant averaged data.

Attention was paid to use polished sections, required for mapping, that have never been carbon coated but gold coated because the contribution of the 20 nm thick amorphous carbon coating could bias Raman spectra (as a possible artefact band broadening). In agreement with previous studies (Wang *et al.*, 1989; Pasteris, 1989; Mostefaoui *et al.*, 2000; Perraki *et al.*, 2006; Ammar *et al.*, 2012; Ammar *et al.*, 2011), we observed that polishing was responsible for an important artefact, notably an increase of the D_1 band. In a recent work, this increase was quantified using reference carbons (Ammar *et al.*, 2011-2012). It was shown that the intensity of the D_1 band increases with polishing, especially for the most graphitized carbons, whereas the Full Width at Half

Maximum (FWHM) of the G band remains approximately constant and gives a more accurate estimation of the real graphitization degree (Ammar *et al.*, 2011-2012). In the present work, we consequently use this latter parameter.

We performed two types of Raman analysis: (i) spot measurements on μm^2 areas of different carbon components and (ii) Raman mapping on structurally heterogeneous zones. Spectra were recorded in the 1000 and 2000 cm^{-1} range. They were accumulated three times during thirty seconds each. Typical Raman maps were acquired in $100 \times 100 \mu\text{m}$ rectangles with a 1 - 2 μm step between two successive spectra.

Pertinent quantitative Raman parameters were obtained from the deconvolution of Raman spectra by conventional fitting procedures (Wire 3.0 program (Renishaw)), after using a linear baseline and Voigt functions. Output parameters include the position, intensity, full-width at half maximum (FWHM) and integrated area of all the bands (D_1 , D_2 , D_3 and G) as proposed by Sadesky *et al.*, 2005. For mappings, step spectra were fitted separately and only the FWHM of the G band was used to avoid the polishing artefact described above.

The degree of structural order was evaluated by using the FWHM of the G band (FWMH-G). The development of the tri-periodic order can only be proved by the presence of hkl reflections in diffraction patterns (X Rays or electrons). Here the presence of true graphite, expected when spectra only shows a single fine G-band, will be proved by electron diffraction on FIB sections (see below).

- *Transmission Electron Microscopy (TEM)*

Transmission Electron Microscopy was used to visualize directly the structure (organisation at the atomic scale) previously quantified, but not imaged, by Raman microspectrometry, and the nanostructure (also called “microtexture” or “microstructure”), i.e. the organization at the nanometre - micrometre scales, resulting from the mutual association of carbon crystallites or bi-periodic polyaromatic Basic Structural Units (Oberlin, 1989; Le Guillou *et al.*, 2010, 2012). The 'High Resolution mode' (HRTEM) allows a direct imaging of the profile of the graphene layers, which appear as dark fringes at the Scherzer optimum, and thus of the nanostructure. Note that the Raman and diffraction techniques are not sensitive to this scale of organisation, but only to the mean structural organization.

Moreover, the low-to-medium magnifications (10,000 - 100,000 x) also allow observation of the carbon morphologies (i.e. lamellar or porous in the case of the here studied carbons). At high magnification (300 000 - 800 000 x), the 002 lattice fringe mode (often abusively called high-resolution) is used to visualize the profiles of the atomic planes, that are parallel to the incident beam. We used the thinnest edges to avoid fringes superimposition responsible for

misinterpretations.

Experimental analogues are massif and homogeneous. Two types of sample preparation have been used. First the carbons were grinded under alcohol and deposited on microscopy grids. In a second approach aiming at preserving the carbon-metal geometrical relationships, thin sections were prepared with a Focused Ion Beam (FIB).

Thin FIB sections from experimental analogues were prepared at Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie in Lille, France. The thin sections are typically $15\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ large and 100 nm thick. The FIB technique allows sampling of selected characteristic areas of the polished sections previously characterized by Raman microspectrometry and SEM (Figure 5). As a result, Raman microspectrometry and HRTEM analyses were performed on the very same micrometre-sized areas of carbon grains. Notably, we carefully investigated the nanometre scale relationships between carbon and metal and between diverse carbon components, as well as the presence and distribution of true graphite, when expected from Raman spectra.

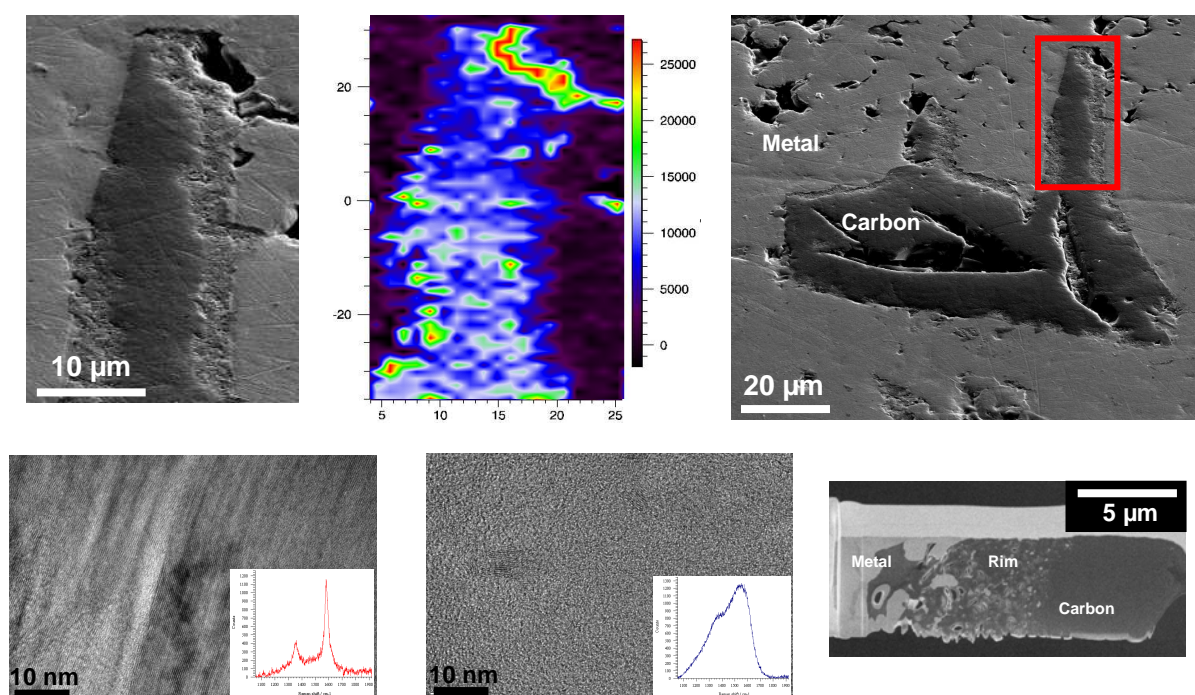


Figure 5 : Multi-technique characterization of carbons combining optical microscopy, Raman microspectrometry and TEM. All analyses were performed at the micrometre scale on the same carbon grains. Top left panel: polished section of a carbon grain with rim in experimental analogue heated at 900°C during 5h observed by optical microscopy in reflected light. Top center panel: Raman map of the same grain in false colours showing the evolution of the FWHM of the G-band. The degree of order ("graphitisation degree") increases from the blue to the red. Top right panel: SEM image (scattered electrons mode) of the analysed carbon grain. The red rectangle indicates the Raman mapping area. Bottom left panel: HRTEM image obtained on a FIB section; the corresponding Raman spectrum characteristic of a graphitized carbon. Bottom center panel: TEM image with a Raman spectrum of a highly disordered carbon. Bottom right panel: SEM image of FIB ultrathin ($<0.1\ \mu\text{m}$) sections realized for TEM analysis in regions of special interest (e.g. metal-carbon contact, regions with different degrees of structural organization).

Powders on grids and FIB sections were studied using a JEOL 2011 microscope operating at an acceleration voltage of 200 kV, at University Pierre and Marie Curie (UPMC), in Paris. The UPMC microscope is equipped with an EDS system (PGT system IMIX-PC Si(Li) diode) and a CCD camera (GATAN system ORIUS SC100, 4008×2672 pixels, pixel size : 0.014 nm), used here to evaluate semi-quantitatively the concentration of C, Fe, and Ni in metal and associated carbons at the $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$ scale. These analyses are only semi-quantitative for light elements as carbon.

3. RESULTS.

3.1 Heat-treatment of a pure iron powder up to 1600°C

The morphological evolution of the grains from the pure iron powder during a pyrolysis up to 1600°C was followed by SEM (Figure 4) in order to specify how the melting occurrence could be modified in the case of a powder made of micrometre-sized grains. The micrograph 4a shows the pristine powder of metallic iron. The particles are round and clearly separated. Their diameter can reach 5 μm for the largest particles and is about a few micrometers for the smallest ones. A first morphological change can be observed as soon early as 900°C (Figure 4b). The particles tend to stick to one to another, agglomerates are formed and the morphology becomes similar to a sintered powder. At 1200°C, a new step of morphological evolution is observed. The round shape of the particles disappears and neighbor particles are now well agglomerated. This is responsible for clearly melted appearance for a temperature of treatment much lower than the theoretical fusion temperature of the bulk iron (1540°C, see Figure 4c). After a heat-treatment at 1600°C, i.e. above the fusion temperature, and cooling, a re-solidified bath (with characteristic flow textures) is obtained inside which individual particles had completely disappeared (Figure 4d).

3.2 Heat-treatment of the reference carbon SC400

The saccharose-based char obtained at 400°C (hereafter noted SC400) is used in this work as an experimental analogue of the disordered organic matter present in chondrites. Such a precursor is well-known to be non-graphitizing during a simple heat-treatment, even at 3000°C (Rouzaud & Oberlin, 1989). This was verified here by combining a Raman microspectrometry structural characterization and direct imaging of the multiscale organisation (structure and nanostructure) performed by HRTEM.

A powder made of 100 μm - sized grains was used as precursor. The Raman spectrum (Figure 3a) of this starting material is representative of disordered carbon with wide G and D bands (more than 80 cm^{-1} for FWHM-G and more than 220 cm^{-1} for FWHM-D₁). The non-graphitizability

of this carbon was attested by the persistence of a very strong D band even at 3000°C (Figure 3b), in a good agreement with previous work (Bény & Rouzaud, 1985; Bernard et al, 2010; Rouzaud & Deldicque, 2012). However the G band width exhibits a noticeable decrease (about 40 cm⁻¹), due to a slight layer diameter increase (Ammar et al, 2012 ; Rouzaud & Deldicque, 2012).

The HRTEM allowed to specify these weak evolutions. In the raw SC400, the aromatization is probably not complete and the fringes in the 002 LF mode are faint (Figure 3c). They are short (< 1nm) and globally disoriented. However some Basic Structural Units (BSU), made of stacks of 2-3 nanometre-sized layers are visible. These BSU are locally oriented in parallel to form small (< 10 nm) domains. During the heat-treatment up to 3000°C, the neighbor BSU coalesce to form pore wall of a mesoporous carbon (pore diameter about 5 nm) as imaged in the Figure 3d. This small increase of the layer extent is responsible for the FWHM-G decrease. However, it does not allow graphitization. This carbon remains entirely turbostratic as attested by the electron diffraction patterns only exhibiting broad 00l rings and hk bands. Consequently, no graphite can be formed by the simple pyrolysis of pure SC400.

3.3 Heat-treatment of the reference carbon SC400 in presence of iron

10% SC400 - 90 % iron powder blends were heated at 650, 900, 1200 and 1600°C to specify how the graphitizability of the SC400 is increased by the presence of a large amount of iron. Such experiments were performed to simulate the occurrence of graphite on planetesimals during their differentiation (formation of a metallic core) at the beginning of the solar system formation.

3.3.1. Heat-treatment at 650°C

At the SEM observation scale (Figure 6a), grains from the Fe powder do not show any sign of partial melting, coalescence or sintering. The elemental analyses performed by EDX within the SEM do not detect any diffusion of iron in carbon particle or of carbon in iron ones. At this scale and in these heat-treatment conditions, no interaction between iron and carbon can be evidenced.

These results well agree with the Raman microspectrometry data. In comparison with the spectra recorded on the SC400, no change was detectable. The FWHM of the G and D bands remain in the same range (about 85 cm⁻¹ and 227 cm⁻¹ respectively).

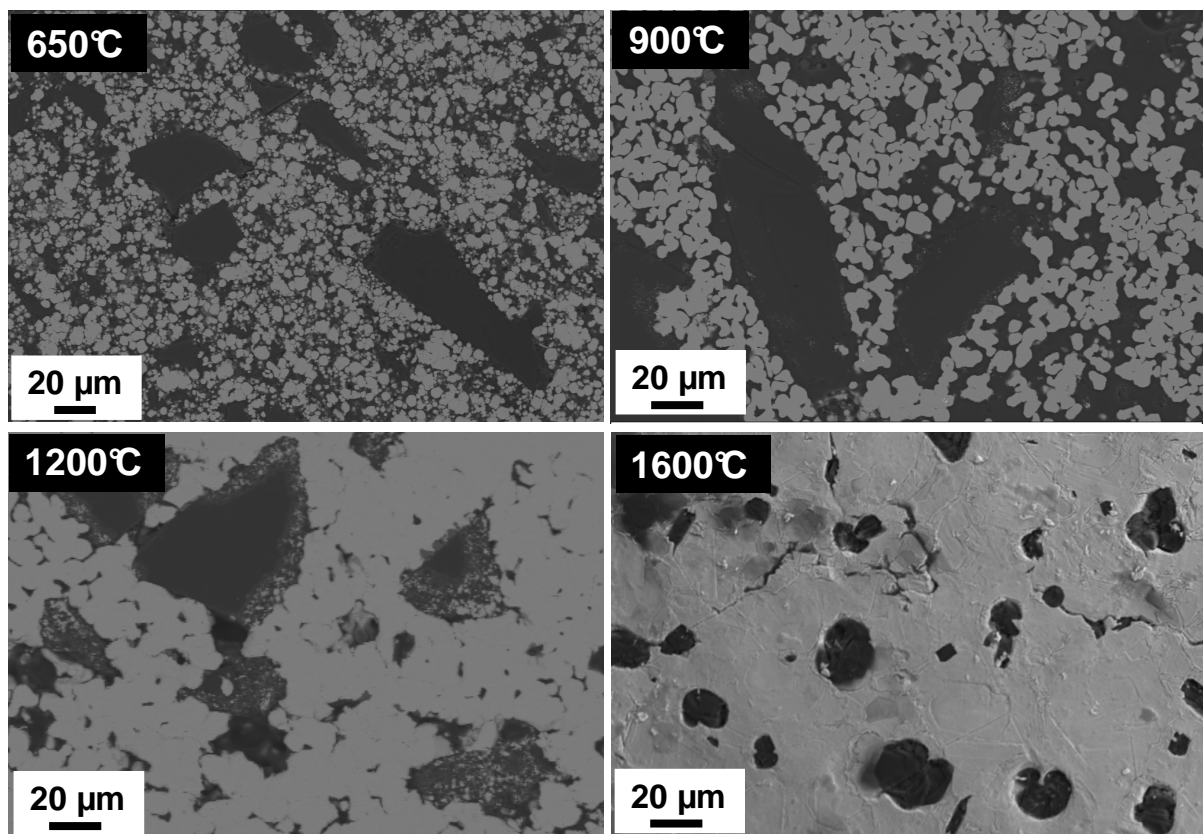


Figure 6 : Backscattered electrons SEM micrographs of the carbon-iron blends heated at different temperatures. a) at 650°C (no interaction), b) 900°C (the iron grain begin to sinter, no interaction with the carbon phase), c) at 1200°C (the iron grains are now sintered and carbon-iron interaction leads to the formation of rims inside which iron as diffused and appears as bright areas), and d) 1600°C, carbon grains are completely included in an iron melt

The absence of significant structural and nanostructural modification was also seen by the 002LF mode. The polyaromatic layers remain short (~ 1 nm) and globally disoriented as shown by the inset in the bottom right corner of the Figure 7a. However, the bright-field image (Figure 7a) allows to detect some iron nanoparticles within carbon grains. The penetration of these particles, probably at a solid-state, seems to be responsible for the formation of some channels as seen in the inset of the top right corner of the Figure 7a. Around these included particles the polyaromatic layers are parallel to the iron particle edges and seem at little bit longer. These observations concerning only a very minor part of the sample are the first indications of still limited Fe-C interactions beginning at temperatures as low as 650°C.

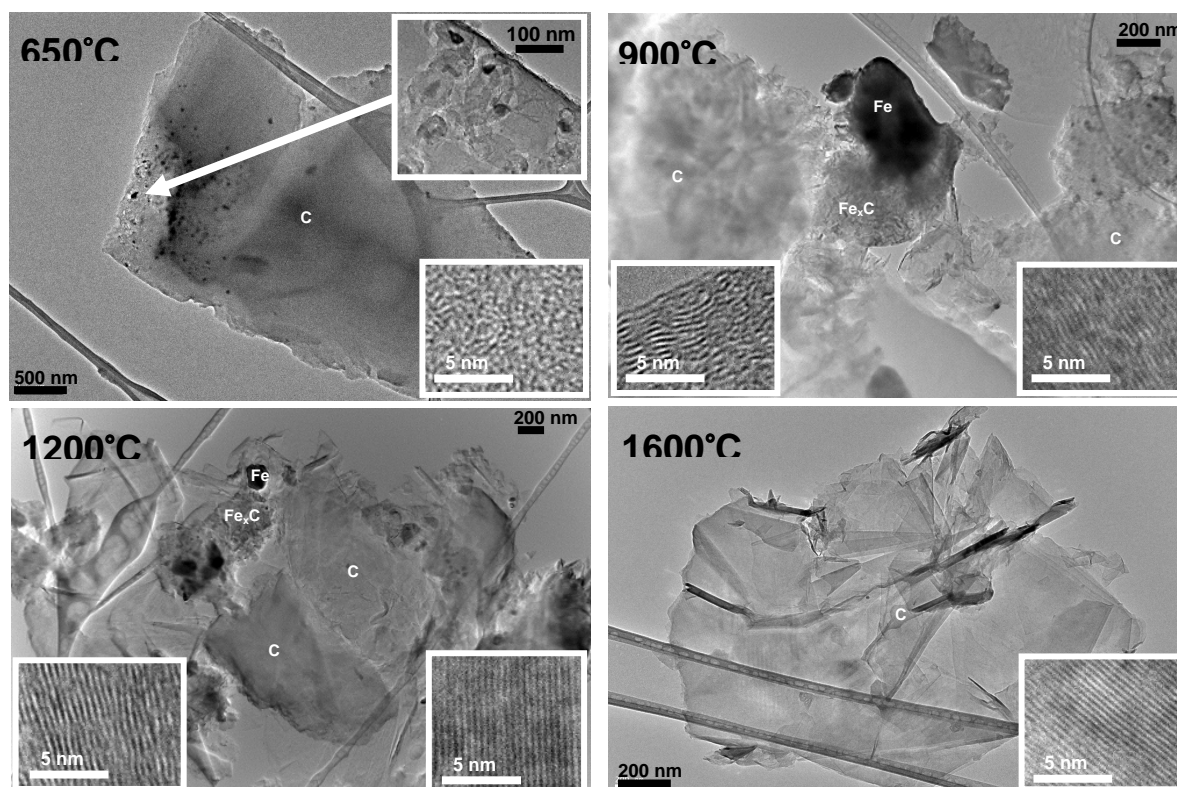


Figure 7 : TEM bright-field images of the carbon-iron blends heated at 650, 900, 1200, 1600°C, with in inset high resolution TEM images of some characteristic nanostructures). a) at 650°C, polyaromatic layers remain short (~1 nm) and globally disoriented (mesoporous nanostructure); b) at 900°C, pure iron appears in black, porous carbons in grey, and iron carbides in dark grey. Carbon is macroporous and turbostratic (the layers of the pore wall are continuous but still wrinkled). c) at 1200°C, pure iron appears in black, porous carbons in grey, and iron carbides in dark grey. The pores are now very large and the nanostructure tend to be lamellar; in the latter the layer stacking is locally perfect and graphite is then observed. d) at 1600°C, only graphite lamellae are now imaged; the graphene layers are plane and perfectly stacked.

3.3.2. Heat-treatment at 900°C

At the SEM observation scale, only a slight tendency for iron grain sintering can be seen (Figure 6b), but no trace of a cooled liquid component was imaged. However, interactions between iron and carbon are now clearly detected as shown in the Figure 8. White inclusions are clearly detected within carbon grains trapped in sintered iron grains and form micrometre-sized "rims" (Figure 8a). Concomitantly, some iron grains boundaries appear darker (Figure 8b). The EDX microanalyses show that the white particles forming a rim around the carbon particles correspond to iron. By contrast, the darkening of the periphery of some sintered iron grains is due to diffusion of carbon in iron. Such solid-state diffusion appears very important. More than 20 at.% of iron can be detected in these rims around carbon particles (orange dot, Figure 8a), whereas up to almost 60 at.% of carbon was found in the darker external part of the iron component (orange dot, Figure 8b).

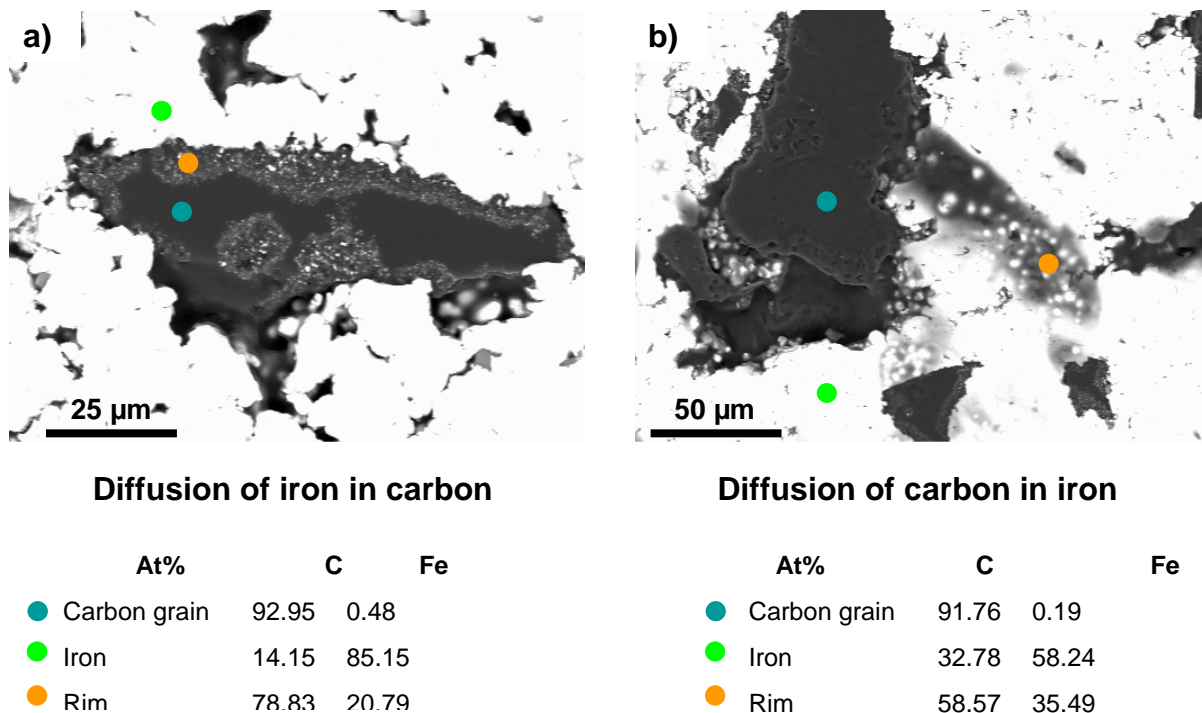


Figure 8 : Backscattered electrons SEM micrographs and EDX analyses showing carbon-iron diffusions. In white is iron appears in white, carbon in black; small iron grain aggregates form rims located on the external part of the carbon grains. a) Diffusion of iron in carbon: large amounts of iron penetrated inside the carbon grain whereas the core remains iron-free. b) Diffusion of carbon in iron: very large amounts of carbons (> 30 %) are detected by EDS in the iron phase.

Such obvious Fe-C interactions have noticeable consequences on the carbon structural organization as detected by Raman spectrum modifications. However, due to the strong heterogeneity created by a probable diffusion in solid-state, very different spectra can be recorded. Spectra obtained on the carbon particle core, far from the area with significant iron diffusion, remain similar to those obtained for the SC400, even if the FWHM of the G and D bands tend to decrease (small structural improvement due to the 900°C heat-treatment, Rouzaud & Deldique, 2012). In contrast, in the rims of carbon particles, a strong structural improvement can be locally evidenced. This is especially obvious with increasing residence time at 900°C, allowing a better diffusion of iron within carbon particles. Fine G band (FWHM < 45 cm⁻¹) can be observed whereas the D₁ band intensity strongly decreases (Figure 9). Such spectral evolution corresponds to an increase of the polyaromatic layers extent, which is more important than for the SC400 heated at 3000°C in absence of iron.

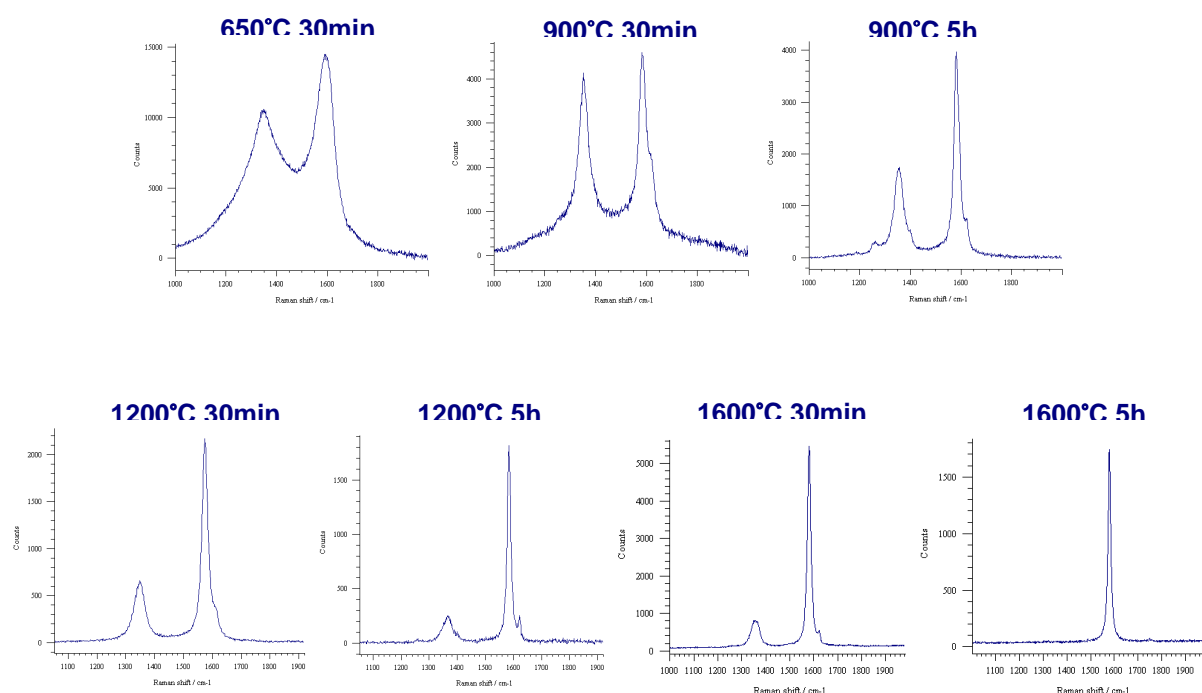


Figure 9 : Structural evolution of the 1st order Raman spectra in function of the temperature of treatment and the residence time at the highest temperature. These carbons being usually heterogeneous, only the most frequent spectrum is given for each sample.

The TEM allows a direct imaging of these structural changes. As expected from the SEM images (existence of diffusion rims of iron within carbon particles), the sample obtained after heat-treatment of the blend at 900°C is very heterogeneous. The bright field image of the Figure 7b shows the phases observed on a preparation obtained by crushing. Pure iron appears in black, porous carbons in grey. Some of them, probably coming from rims contain numerous black iron nanoparticles (see the carbon particle on the top right corner). The pore wall normal to the observation plane is on the Bragg angle and appears dark, which allows to image a noticeable nanostructural change since the pore wall size significantly increases up to 100 nm (in comparison that in the SC does not reach 10 nm). These carbons can consider as macroporous. Electron diffraction patterns (not illustrated here) show that these carbons remain entirely turbostratic and thus not graphitized. Moreover, in some "composite" particles (see an example on the middle of the image), there is a phase appearing in dark grey. Based on EDX analysis, coupled with the observation of characteristic Bragg fringes, it can be identified as iron carbide. This was also confirmed by Raman spectroscopy with the presence of bands between 200 and 800 cm⁻¹ (Pradhan *et al.*, 2007). The observation of such carbides could result from the solid-state diffusion evoked above.

To specify the reactions between iron and carbon at the nanometre scale, a FIB thin section

of a 'rim' was prepared (see the inset on the top of the Figure 10). A previous Raman mapping of this area is given in the Figure 5, showing different structural states of the carbons according to their location. Carbon in the rim is clearly more organized (area colored in red and corresponding with the red spectrum characterized by a fine and rather weak D_1 band). In contrast, the core of the carbon grain, colored in blue, corresponds to the blue spectrum ; this is characterized by superimposed very broad D and G bands and is characteristic of a very disordered carbon (similar to the raw SC400). In the FIB section, from left to right, we successively observe a rim of macroporous carbon where iron nanoparticules (in black) are trapped, then a rather compact microporous carbon in the particle core.

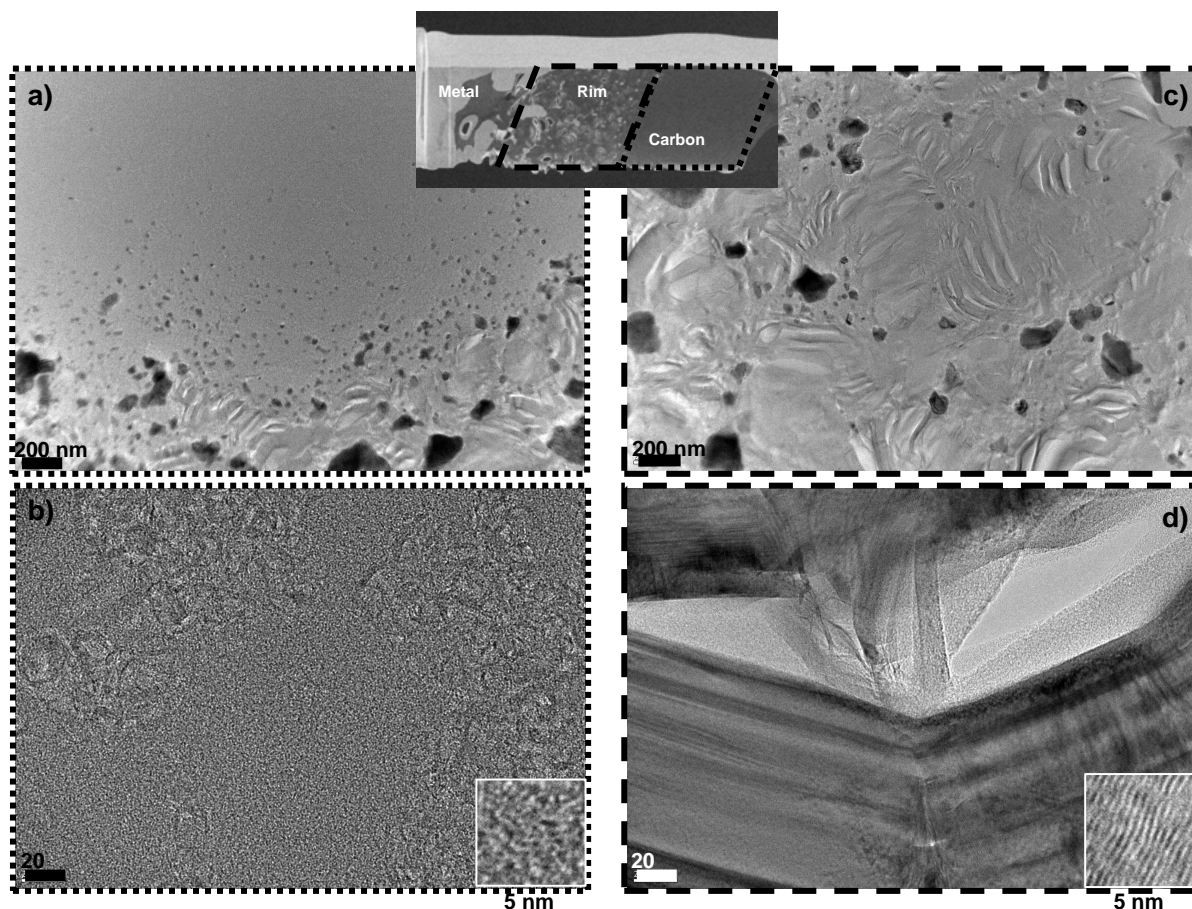


Figure 10 : SC400-iron blend heated at 900°C. FIB section (imaged in inset) of a Fe-C interaction zone. At this temperature of treatment, iron has diffused in the external part of the carbon grains, forming rims, whereas the core is remained iron-free. TEM micrographs obtained at different magnifications and showing the multiscale organizations of these characteristic areas: core (images a-b) and rim (images c-d). The core is iron-free (image a) and the carbon is mainly mesoporous and turbostratic, whereas some macropores begin to be detected (arrows in the image b). The "catalytic" transformation is much more advanced in the rim: the carbon nanostructure is now lamellar (images c), the layers are almost planar and well stacked (image d).

The multiscale organization of the rim and of the core was studied by using different TEM modes: medium magnification bright field (images a and c of the Figure 10) and 002 LF (images b and d). The iron particles are small in the bulk (tens of nanometres, Figure 10a) and much larger in the rim

(up to 200 nm, Figure 10c). In the rim, stacks of graphene layers seems ejected from the largest iron particle (arrows on the Figure 10 c). The carbon nanostructure is microporous in the core (Figure 10 a and c); this carbon is still very disordered (see inset in Figure 10c). However, mesopores are visible (left top corner and right part) with a probably "catalytic" origin; they could result from the iron migration in the carbon matrix. As mentioned above, this carbon is a slightly better organized in these larger pore walls. In contrast, carbon of the rim is strongly more organized. Pores wall can reach a few tenths of nanometres yielding to a catalytic macroporous carbon. The structural order is here much more developed: in the macropore wall, the number of stacked layers can sometimes reach 100 and the layer length between several hundreds nanometers and 60 nm. However, if the layers are almost continuous, they are still wrinkled. Therefore, the order remains turbostratic, as attested by the electron diffraction patterns, and the organization of these catalytic carbons is still far from the graphite order.

3.3.3. Heat-treatment at 1200°C

This temperature is above the eutectic temperature (1130°C, Figure 2), indicating the occurrence of a metallic liquid. This is responsible for very important changes. At the SEM observation scale (Figure 4c and 6c), the iron powder appears not only sintered, but a partial melting is responsible for an important coalescence of the grains. The solid carbon particles are now completely embedded in a partially melted iron. Iron diffusion is obviously favored and rims systematically develop around carbon grains (Figure 6c). This allows a better diffusion of the iron in carbon particles, responsible for the formation of a 'rim', as seen by SEM at the micrometer scale (Figure 6c).

Such a diffusion of liquid iron in the carbon matrix is responsible for a very important structural transformation evidenced by Raman microspectrometry. Despite an expected noticeable structural heterogeneity, a drastic evolution of the Raman spectra is shown in the Figure 7. The D₁ and G bands are now fine and their FWHM can reach 45 and 30 cm⁻¹ respectively. The D₁ band intensity strongly decreases for the longest residence time during which diffusion is favoured. By contrast, in the carbon grain core, the D and G band remain very large (more than 200 and 100 cm⁻¹, respectively) indicating that the diffusing iron did not reach the core. The carbon transformation is maximum in the rims in comparison. Note that, in such rim, iron carbides are formed, (fine bands between 200 and 800 cm⁻¹) and are imaged by BF-TEM (Figure 7c).

These Raman features are characteristic of a strong increase of the polyaromatic layer size (Tuinstra et Koenig, 1975, Rouzaud et Bénny, 1983, Ammar et al, 2011, 2012) and of a possible beginning of graphitization. These hypotheses were strengthened by direct imaging by TEM. The

BF images show strong nanostructural heterogeneity (Figure 7c). Besides macroporous carbons (the pores of which being larger than in the blend heated at 900°C), lamellar carbons are now frequent. Such nanostructural transformation from a microporous nongraphitizing carbon toward a lamellar graphitizing carbon was recognized to allow graphitization of initially nongraphitizing carbons (Blanche et al, 1995; Beyssac et al, 2002, 2003). This is confirmed by HRTEM observations (insets in Figure 7c): the graphene layers are now continuous and well stacked by tens. The layers are planar in the case of the lamellar carbon phase, whereas they remain wrinkled in the macroporous carbons. SAED patterns recorded on the lamellar carbons show a modulation of the hk bands at the position of hkl reflections, proving the beginning of the graphitization process. Such lamellar carbons are thus graphitized. The coexistence of these lamellae with carbides suggests that they could be formed from carbide decomposition, but no formal proof is given here.

3.3.4. Heat-treatment at 1600°C

This temperature is well above the fusion temperature of pure iron (1540°C, Figure 2). SEM images effectively show a frozen metallic bath, with characteristic flow textures (Figure 4d). The carbon grains are now completely included in an iron bath (Figure 6d), obviously favouring iron diffusion in the carbon matrix and Fe-C interactions. Consequently, the carbon component seems homogeneously transformed.

Raman spectra show characteristics very close to those of industrial graphite. The spectra recorded in the second order show the occurrence of two bands at 2690 and 2710 cm^{-1} characteristic of the development of the triperiodic order (Lespade, 1982). The G band is very fine (FWHM-G less than 20 cm^{-1}), however noticeably larger than the 14 cm^{-1} of the monocrystalline HOPG. This G band is frequently alone in the first order spectra (Figure 9). Especially when the heat-treatment was shorter (30 min), a small and fine D band (FWHM-D₁ less than 40 cm^{-1}) remains present, which indicates a noticeable kinetic effect, probably governed by the diffusion of carbon atoms in liquid iron. In addition, some carbides are still detectable.

The TEM confirms the quasi-complete transformation of the SC400 into graphite lamellae when it is pyrolyzed at 1600°C in an iron bath. The electron diffraction patterns show the presence of $hk.l$ reflections (10.0 and 10.1, 11.0 and 11.2) characteristic of graphite. SAED patterns of mono crystals (i.e. micrometre-sized) are recorded. Nanostructurally speaking, almost only large and perfect lamellae are now observed in the Bright Field mode (Figure 7d). The graphene layers are now perfectly plane (inset in Figure 7d). Hundreds of layers are now stacked. Micrometre-sized graphite crystals, with a hexagonal morphology, can be imaged by the 11.0 dark-field mode. In conclusion, the graphitization of the SC400 is quasi-complete when the heat-treatment is made with

a large excess of iron (compare with the figure 3 corresponding to the SC400 pyrolyzed alone at 1600°C). The amount of iron in the blend (90 % in the present work) seems to play a role since previous works (Blanche et al, 1995; C. Monéger et al, 1998) carried out with 20 and 50 wt % of iron only showed that graphitization was still incomplete. Moreover, the residence time at the highest temperature of treatment appears to be an important parameter, as it will be specified after.

3.3.5 Effect the residence time at the highest temperature of treatment

The results presented before show that diffusion phenomena have a paramount importance for the explanation of carbon-iron interactions and subsequent graphitization processes. In order to check the effect on the graphitization of the residence time, the blends were heated during 30 min and 300 min for each highest temperature of treatment. A qualitative comparison of the SEM images show that SC400-iron blends heated at 900°C during 300 min are similar to those heated at 1200°C during 30 min whereas the blend heated at 1200°C during 300 min is similar to that heated at 1600°C during 30 min. Moreover, iron in blends heated at 1200°C during 300 min appears much more melted than after only 30 min. As evidenced by Raman, when the duration at the HTT increases, the structural order clearly improves, the G and D bands being finer and finer, whereas the D_1 intensities strongly decreases (Figure 9). These experiments suggest that this mode of graphitization in presence of iron probably also follow a kinetic law.

In Nature, the heating duration during metamorphism is much longer (million year range, i.e. with duration over 5 orders of magnitude larger that for our experiment). To try to specify this duration effect on the structural evolution, we tested a range of duration covering 2 orders of magnitude (30 - 3000 min). We chose to perform these experiments at 900°C, this temperature appearing to be a turning point since strong nanostructural and structural evolutions were attested. This temperature corresponds to the transition from the microporous carbon characteristic of the SC400 to a macroporous carbon, the pore wall of which being made of stacks of continuous but still slightly wrinkled graphene layers. For a duration from 3s up to 10 min, the FWHM-G remains at about 80 cm^{-1} , i.e. very similar to the one of the raw SC. In contrast, at least in the rims, it decreases up to 30 cm^{-1} indicating a strong structural improvement, nevertheless without the 20 cm^{-1} characteristic of the well graphitized carbons.

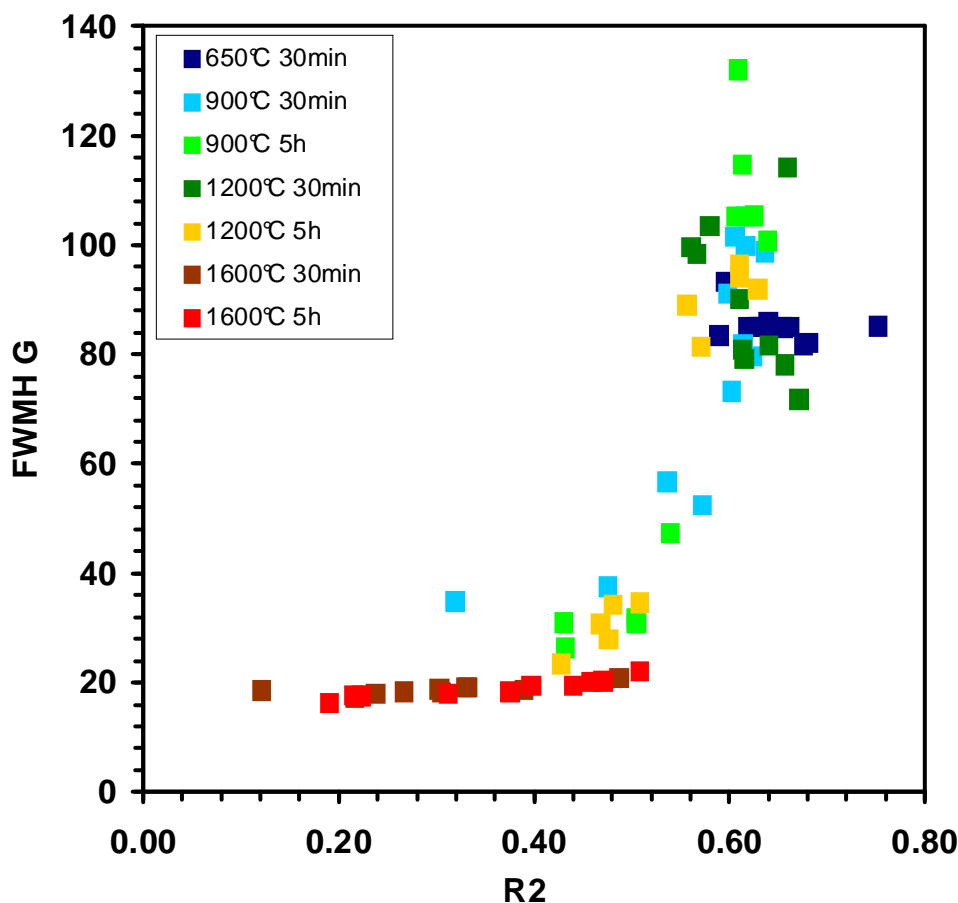


Figure 11 : Exploitation of some characteristic Raman data obtained on all the carbons synthesized for this work. The diagram G-FWHM versus R2 (surface ratio of D₁ over the entire spectrum) allows to discriminate pure highly graphitized carbons (quasi- horizontal line) and blends of more or less graphitized heterogeneous carbons (oblique line) and still turbostratic carbons (aggregate of points corresponding to broad G band and high R2).

In the Figure 11, the FWHM-G is plotted versus the R2 ratio surface D₁ over the surface of all the spectrum, classically used to follow the progress of the graphitization of natural carbons (Beyssac *et al*, 2002), in function of the temperature of treatment and its duration at the highest temperature. "True" graphite (G-FWHM < 20 cm⁻¹, R2 < 0.2) can only be obtained if HTT reached 1600°C. However, long durations at 1200°C (and also as soon as 900°C) obviously allows the occurrence of well graphitized carbons among much less transformed components (as detected by the high (0.2 - 0.6) R2 ratios. At 650°C, the nanostructural changes and the subsequent structural changes are only "punctual". At 900°C, diffusion phenomena occur and are strongly time-dependent. More or less nanostructurally and structurally improved carbons are formed within rims. At 1200°C, and especially for long durations, the bulk is transformed and, locally, the graphite stage can be reached. At 1600°C, the SC is entirely transformed in a lamellar carbon and the graphitisation is practically complete, whatever the duration.

4. DISCUSSION.

The aim of this study is to know if real (crystallographically speaking) graphite can be formed at "low" temperatures ($<1300^{\circ}\text{C}$), at a solid-state, and from precursors which are non graphitizing by a pure thermal treatment. This information has a major importance to understand how graphite found in some meteorites could have been formed on the parent-body, and thus to find the most reliable experimental analogues for these extra-terrestrial natural carbons.

In our companion paper (Charon et al, GCA, 2012), we studied the Acapulco and Lodran (A-L) meteorites which come from a single planetesimal (their parent-body), the latter having undergone the beginning of a metallic iron core formation process. Previous mineralogical works showed that in these meteorites the temperatures cannot have exceeded 1300°C , and pressure was less than 20 MPa, whereas the duration of ~~at~~ the peak temperature during the thermal metamorphism was on the order of a few millions years (REFS). Our HRTEM, Raman and SIMS studies demonstrated that true graphite was formed on this parent-body in these "low-temperature" conditions. In these meteorites, the carbons and graphite are systematically included in FeNi metal alloys (> 90 wt% Fe, < 10 wt% Ni). Our SIMS study shows that these carbons can be genetically related to the insoluble organic matter (IOM) from chondrites, i.e. "primitive" meteorites supposed to contain the original, non metamorphic organic matter of the young solar system. This chondritic IOM has similar structure and nanostructure (as seen by HRTEM) and chemical composition (as measured by global elemental analyses) than those of our saccharose-based chars obtained at 400°C . Due to their high amount of ether bridges between very small (1-4 rings) polyaromatic molecules (see the structural model of Derenne and Robert 2010), this chondritic organic precursor, as well as SC400, its experimental analogue, are non graphitizing by a pure thermal treatment (Oberlin, 1989; Rouzaud et al, 1989).

4.1 How graphite can be then obtained from non-graphitizing carbons?

Graphite can be obtained from oxygen-rich highly cross-linked precursors, when heat-treatment is performed under high isostatic-like pressure. With a 5 GPa isostatic pressure, graphite occurs as soon as 1700°C (De Fonton et al, 1980). Such graphitization temperature can be still lowered by increasing pressure and duration of the heat-treatment. With a 2 GPa isostatic pressure, graphite is detected as low as 1000°C for laboratory experiments performed during 4 days (Beyssac et al, 2003). As far as the duration of heat-treatment is concerned, natural graphite was detected on Earth as soon as 550°C , 2 GPa (green schist facies metamorphism) maintained during a few

millions years (Beyssac et al, 2002 and 2003). However, such pressures are mainly due to the overburden rocks. On small planetesimals of about 100 km in diameter, as expected for the A-L parent body (Touboul *et al.* 2009), the lithostatic pressure can be estimated to be lower than 0.03-3 MPa. This pressure is too low by 1 to 2 orders of magnitude to allow graphitisation—below 1300°C, even if very long durations at the peak temperature are considered. Such a "graphitization under pressure" process can thus be excluded to explain graphite formation on the A-L parent body.

Graphite can also be formed at "low" temperatures (about 1600°C-1800°C) during the cooling of steel or iron cast (Noda et al, 1968, Liu and Loper, 1991). The so-called "Kish graphite" results from the dissolution of carbon in molten iron and its rejection as graphite, when oversaturation is reached. In the case of grey iron cast, graphite appears as "spheroids" (Margerie, 1989; Jault, 2010), which are very similar to those observed in the Acapulco meteorite where graphite is systematically observed in inclusions in metal. This strongly suggests a "catalytic" way for the formation of this extraterrestrial graphite found in the A-L meteorites.

Since the 60's, experiments were performed to obtain graphite from non-graphitizing carbons (such as saccharose-or phenolic resin based chars) by heating them in presence of more or less large amount (5-50 wt %) of some metallic elements, and especially iron. Despite the high proportion of introduced metals, these processes were often somewhat abusively named "catalytic graphitization". Albert (1961) showed that the quantity of graphite formed at 1800°C depends on the amount of iron: with 20% iron, the saccharose-based char is entirely transformed in graphite. It remains the case at 1600°C, where these microporous chars are fully transformed in graphite in a few minutes with 50 wt % iron, whereas only 50% is transformed into graphite when only 8 wt % iron is added, even after 10h hours of treatment (Blanche, 1995, 1996; Monéger, 1998). Iron-rich liquids being formed at temperatures above the Fe-C eutectic temperature (1130°C), such graphitization can then be understood as resulting from the dissolution of disordered carbon in molten iron and the reject of graphite when oversaturation is reached (Baraniecki et al, 1969). Below eutectic temperatures, some previous works (especially TEM studies) show a catalytic carbonization allowing the formation porous carbons, without occurrence of true graphite (Nakamizo, 1991). The studies based on TEM observations clearly show that drastic nanostructural changes (transition from a microporous to a lamellar nanostructure) are required to allow graphite formation (Blanche, 1995; Monéger, 1998). The amount of graphite lamellae was shown to increase with (i) the temperature of treatment, (ii) the amount of iron in the blend and, (iii), to a lesser extent, with the residence time at the HTT. If the dissolution-reject mechanism is the most probable way when iron is in a molten state (the iron diffusion is then favoured), decomposition of intermediary,

unstable, carbides must be rather envisaged when iron remained solid or quasi-solid (Oberlin and Rouchy, 1971; Blanche, 1996). Diffusion of carbon within solid or partially molten iron particles is thus obviously a key factor, as it is also indicated by the formation of more or less graphitized carbon nanostructures (nanotubes, nanofibres) (Monthieux, 2006). For these nanocarbons, diffusion is strongly favoured because the carbon source is in a gaseous state (CO , C_6H_6 , CH_4) and the iron catalyst is in a highly divided state (nanoparticles). The situation is obviously completely different when organic precursor and iron minerals are present as solid micrometre-sized particles. New experiments, carried out, are therefore necessary to understand how graphite can be formed in these specific conditions.

4.2 Our present experimental approach

Our experimental analogues were thus realized by heating SC400-Fe blends at 650, 900, 1200 and 1600°C. The IOM/Fe weight ratio is 1/9 (11,1 wt%), i.e. significantly larger than that of the stable Fe_3C cementite (6,67 wt% of carbon). These conditions are obviously far enough from those of a pure catalytic process where only a few percents of catalyst are acting. We chose BN crucibles to avoid any contamination by exogenous carbon because we previously set into evidence the presence of graphite within pure iron powders heated in graphite crucibles as soon as 1200°C, i.e. slightly above the eutectic temperature. Our study was focused on the effect of the temperature of treatment with a special attention paid to "low" temperatures (near or below 1130°C, the C-Fe eutectic), i.e. at temperatures much lower than the range usually explored in previous studies. Because in Nature, the heat-treatments are very long (millions of years), the effect of kinetics has also to be evaluated. For that, the blend was heated during very different times at the HTT: from a few seconds up to 50 hours, thus covering almost 3 orders of magnitude. These tests were performed at 900°C which appeared to be a turning temperature for graphite formation for residence time of 300 min. In this study, a special attention was paid to the nanostructure, a nm- μm organization scale only seen by TEM.

4.3 Our main results

As far as the temperature of treatment (duration at the HTT: 5h) is concerned:

- no significant structural and nanostructural modifications are observed at 650°C;
- at 900°C, i.e. much below the eutectic temperature, and the occurrence of iron liquids, noticeable structural changes are evidenced by Raman, only located on the external part of the carbon grains

(G-FWHM decrease). TEM shows an increase of the pore size, but this nanostructural change usually does not allow any graphitization (the electron diffraction pattern still corresponds to turbostratic carbons). TEM observation of the FIB sections illustrates the great heterogeneity of the transformation, the core of the carbon particles remaining structurally and nanostructurally unmodified. This clearly indicates the importance of carbon-iron interdiffusion already evidenced at a quasi-solid state.

- at 1200°C, i.e. above the eutectic temperature, iron-based liquids can wet carbon particles and the diffusion is then strongly favoured. Drastic structural and nanostructural transformation are thus observed, especially on the most external part of the carbon particles: highly graphitized lamellae co-exist with still weakly graphitized macroporous carbons.

- at 1600°C, the saccharose-based char is entirely transformed in graphite lamellae, whereas the same precursor heated at this temperature in absence of iron gives, as expected, a carbon which remains entirely mesoporous and turbostratic.

4.4 How graphite occurs during the pyrolysis of non-graphitizing saccharose-based carbons in presence of iron?

Our work confirms that the graphite formation from non-graphitizing carbons (as the SC-based chars are) during a heat-treatment in presence of iron requires nanostructural changes (only detectable by TEM). The transition from mesoporous to macroporous carbons, then to lamellar ones (i.e. nanostructurally similar to the graphitizing carbons, Rouzaud et al, 1989) allows a good stacking of large graphene layers within graphite tri-periodic order can develop. It can be noted that the same nanostructural changes are needed for the graphitization under pressure (> 2 GPa) of chars non graphitizing under a pure thermal treatment (Beyssac et al, 2002).

The debate remains open concerning the carbon-iron interactions responsible for the graphite formation. The diffusion of carbon in iron seems to be the essential parameter. This diffusion depends on the solid or liquid state of the iron. The SEM observation and EDX analyses (Figure 6) shows that the diffusion takes place as soon as 650°C when iron is still solid. This is confirmed by Raman spectra (Figure 9) with G and D band less large than for the SC400 spectrum. The first nanostructural and structural transformations (formation of some channels", the walls of which being slightly better organized) are detected as soon as this temperature by TEM observations. At 900°C, transformations are much more important. Iron is still at a solid state. However, diffusion of iron in carbon is evidenced (Figure 8), but also diffusion of carbon in iron.

These solid solutions correspond to the formation of carbides, *sensu lato* (probably without specific stoichiometry). These carbides are observed by combining TEM and EDS (Figure 7b), and also detected by Raman. As a true dissolution-reject mechanism is not probable for transformations appearing in a quasi-solid state (below the eutectic temperature), a part of the graphite formed at these low temperature- conditions could be the result of the decomposition of these carbides, as already proposed (Oberlin et Rouchy, 1971; Blanche et al, 1995). It must be noted that iron carbides were also observed as a minor phases among graphite occurrences in Acapulco meteorite (El Goresy *et al.*, 2005).

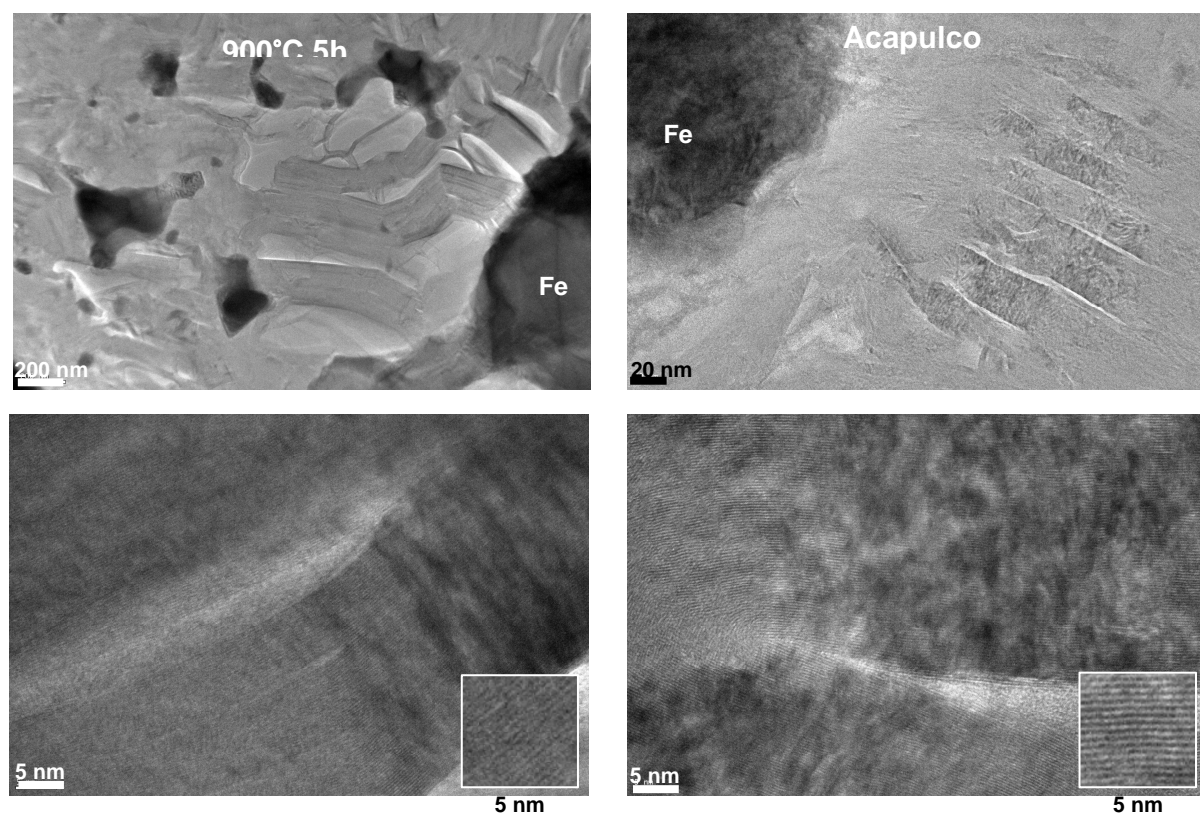


Figure 12 : Comparison of the sample obtained at 900°C (left column) with the natural carbon from the Acapulco differentiated meteorite (right column). Similar features are observed on the TEM images, showing the formation of lamellar graphitized carbon "ejected" from iron particles. These experimental carbons are then considered as pertinent analogues of these meteoritic carbons.

When iron is partially or completely at the liquid state, it can more easily “wet” and penetrate the solid-state carbons; this must favours disordered carbon dissolution, carbon migration inside the liquid iron. When oversaturation of carbon is reached, graphite is ejected and new disordered carbon can be again dissolved. Such graphite “rejection” from iron nanoparticules (probably previously melted then cooled) were observed by TEM (Figure 12a). This carbon is characterized by long parallel and almost planar graphene layers, allowing a better tri-periodic order development, i.e. a true graphitization. This mechanism seems similar to that of the formation of graphitized carbon nanofibres (Park *et al.*, 2005, Pinault *et al.*, 2004, Pinilla et al, 2011). It must be

underlined that a similar "graphite rejection" feature is observed in the Acapulco meteorite as shown in Figure 12c.

4.5 Kinetic considerations on the graphitization in presence of iron

Our work shows an important effect of the heat treatment duration on the progress of the structural transformation. At 650°C, the nanostructural changes and the subsequent structural changes are only "punctual", whatever the duration. At 900°C, inter-diffusion phenomena occur and more or less mesoporous and better organized carbons are formed within rims. At 1200°C, and especially for long durations, all the bulk is transformed and, locally, the graphite stage can be reached. Heated during 300 min at 1200°C, the resulting carbon is similar to that heated during 30 min at 1600°C. At 1600°C, the SC is entirely transformed in a lamellar carbon and the graphitisation is practically complete, whatever the duration.

This significant kinetic dependence has obviously consequences on (i) the crystallographic nature of the sometimes very different carbons formed at a given temperature, (ii) the effect of million year-long metamorphism on the natural graphitization. Temperatures as low as 900°C could be sufficient to allow the occurrence of graphite on the iron-rich A-L meteorites, whereas a carbon still mesoporous and turbostratic means this carbon recorded temperatures much lower than 900°C, excluding all graphitization process.

Concerning the first point, it is clear that an equilibrium diagram cannot give pertinent information on the structure of the carbon formed at different (T, %C) conditions, whereas the different iron-based minerals are in contrast clearly attributed. Such a diagram cannot thus forecast the structural state of carbon at a given temperature. TEM well images the structural and nanostructural organizations even in the case of a heterogeneous product, but the quantification of the data remains challenging. On the contrary, quantitative information can be recorded with Raman microspectrometry. As shown for instance in the figure 11, it allows unambiguously reliable distinction between carbonization (making of a pure carbon without noticeable polyaromatic unit growth) and the graphitization (development of the graphite tri-periodic order within larger and larger structural units).

4.6 Consequence of this experimental work on planetology: the crystallographic nature of the carbons phases as markers of the story of the A-L parent-body

The ways of formation of true graphite at low temperatures ($< 1300^{\circ}\text{C}$) in comparison with industrial graphitization (3000°C), without noticeable pressure, at a solid-state, and from a non-graphitizing precursor remain debated. Our present work brings new information showing that graphite formation is possible in these low temperature conditions if the organic precursor is heated in presence of large quantities of iron. Graphite can occur from 1200°C and even 900°C if long heating durations are considered. These results appear especially meaningful for a better understanding of graphite occurrences in meteorites coming from a differentiated parent-body, i.e a planetesimal having an iron core, at least in formation. We selected A-L meteorites coming from a planetesimal which recorded a beginning of differentiation. We showed (Charon et al, CGA, 2012), that graphite systematically occurs inside iron-rich metallic mineral. Characterization by HRTEM shows the systematical geometrical relationships between iron minerals and graphite, whereas SIMS data confirms that the organic precursor was a chondritic IOM, i.e. a non graphitizing carbon chemically and structurally very similar to the saccharose-based char (SC-400) used for this work. The natural extra-terrestrial graphite from Acapulco meteorite exhibit remarkable analogous features (graphite "ejected" from iron) at the TEM scale with our experimental carbons obtained at 900°C , 5 hrs, as shown in the Figure 11. Acapulco graphite formation was thus possible at a such temperature, in a good agreement with the silicate mineralogy data.

However, the carbons coming from the Lodran meteorite remained mesoporous and turbostratic (Charon et al, CGA, 2012). No trace of "catalytic" graphitization was observed. This is in an apparent contradiction with the higher peak temperature recorded by the silicates (1300°C) and the presence of high amount of iron. As also proved by Raman and SIMS data, the Lodran IOM was only carbonized but not graphitized at all. This apparent paradox can be completely explained if the IOM arrived on the Lodran meteorite, only after the cooling of the parent-body, excluding an "iron-catalyzed graphitization". Such an hypothesis agrees well with independent informations indicating that the A-L parent body was collided by a chondritic impactor. Due to the post-shock wave temperature increase (estimated at about $900^{\circ}\text{C}^{\circ}$), the chondritic IOM was then carbonized (formation of an solid char and fluid effluents). This char was then "catalytically" transformed in graphite (case of the Acapulco meteorite), whereas some bitumen-like effluents migrated along the fractures toward cooler regions. They filled fractures, forming the veins characteristic of the Lodran fabric and were finally carbonized *in situ* to give a pyrobitumen-like carbon, without any graphitization. Isotopic fractionation recorded by the A-L carbons ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$) strengthen these

hypothesis and a possible thermal history of the A-L parent body has been proposed (Charon *et al.*, submitted to *Geochimica et Cosmochimica Acta*).

5. CONCLUSIONS.

True (crystallographically speaking) graphite can be formed at "low" temperatures (<1200°C), at a solid state and from reference carbon known to be non graphitizing by a pure thermal treatment. To lower the temperature of graphite occurrence in a saccharose-based char obtained at 400°C (SC400), a large excess of iron (Fe/C weight ratio about 9) is required. Whereas "catalytic" graphitization was previously described at high temperatures (> 1600°C) at which iron is in a liquid state, thus favouring carbon-iron interactions, the present experiments allows to detect graphite occurrence below the Fe-C eutectic temperature (1153°C), i.e. when the two constituents are still at a solid-state.

90 wt % Fe - 10 % SC400 blends were heated at 650, 900, 1200 and 1600°C. The so-obtained carbons were characterized by TEM and a Raman microspectrometry. As soon as 900°C, but only for long durations of heat-treatment (5 hours), noticeable nanostructural changes are evidenced on the external part of the carbon grains (transition towards macroporous carbons, then lamellar ones), allowing graphite occurrence. This clearly indicates the importance of diffusion phenomena (iron in carbon and carbon in iron) in a still solid state, probably favouring the formation of thermally unstable iron carbides. At 1200°C, i.e. above the eutectic temperature, iron-based liquids can wet carbon particles and the diffusion is then strongly favoured, probably allowing dissolution-reject mechanisms. Drastic structural and nanostructural transformation are thus observed, especially on larger and larger rims: highly graphitized lamellae co-exist with still weakly graphitized macroporous carbons. At 1600°C, the saccharose-based char is entirely transformed in graphite lamellae. The effect of kinetics was evaluated by heating the blends at 900°C turning temperature during a few seconds up to 50 hours, i.e. over 3 orders of magnitude.

As far as carbon science is concerned, our work confirms that the graphite formation from non-graphitizing carbons during a heat-treatment in presence of iron requires nanostructural changes (the which being only detectable by TEM). The transition mesoporous-macroporous-lamellar nanostructure (i.e. the very nanostructure of the graphitizing carbons) allows a good stacking of large graphene layers within graphite tri-periodic order can develop.

An important kinetic effect was also observed when the heat treatment duration is increased over 3 orders of magnitude. At 900°C, diffusion phenomena occur and are strongly obviously time-dependent. More or less mesoporous and structurally better organized carbons are formed within rims. At 1200°C, and especially for the longest durations, all the bulk is transformed and, locally, the graphite stage can be reached larger and larger rims as duration increases. At 1600°C, the SC is entirely transformed in a lamellar carbon and the graphitization is practically complete, whatever the duration.

It must be underlined that carbonization (formation of a pure carbon without polyaromatic unit growth) and graphitization (development of the graphite tri-periodic order within larger and larger structural units) can be now better distinguished. These two basic phenomena, essential for a better understanding of the carbon-based materials formation, can be now unambiguously characterized by Raman microspectrometry, confirming the major place of this investigation technique for the carbon science.

This work has original application in planetology. It allows giving new information on graphite occurrences in meteorites from differentiated parent-body, i.e. where an iron core was formed. In the Acapulcoite-Lodranite (A-L) family, used here as reference meteorites, graphite is systematically associated with iron-based minerals. The peak temperature during the metamorphism did not exceed 1300°C (but was maintained during a few millions years) whereas pressure remained limited (< 0.02 GPa) on these small (100 km-sized) bodies, excluding graphite formation under pressure. The SC400 was here selected as being chemically and structurally similar to the Insoluble Organic Matter (IOM) present (a few weight percent) in the chondrites, i.e. the primitive and non metamorphic meteorites. As the Fe/IOM weight ratio in the A-L meteorite is about 9, the present 90 wt % Fe - 10 % SC400 blends heated in the 650-1600°C range were selected as pertinent experimental analogues of A-L materials. It is a new way to specify the effects of the parent-body metamorphism on the formation of this extra-terrestrial graphite. This approach was validated by the observation of similar features (as "graphite rejection" from iron) both in the Acapulco meteorite and in the blends heated at 1200°C.

The kinetic dependence, observed for the experimental analogues, has obviously consequences on the effect of million year-long metamorphism on the natural graphitization. Temperatures as low as 900°C could be sufficient to allow the occurrence of graphite on the iron-rich A-L meteorites, whereas a carbon still mesoporous and turbostratic means this carbon recorded

temperatures much lower than 900°C, excluding all graphitization process. All these experimental features were recognized on the natural samples. Therefore, these results appear especially meaningful for a better understanding of graphite occurrences in meteorites coming from a differentiated parent-body, and allow to reconstruct the history of the A-L parent body in the young solar system (see the companion paper submitted at *Geochimica and Cosmochimica Acta*).

Briefly, the A-L parent body was collided by a small chondritic impactor. Due to the post-shock wave temperature increase (estimated at about 900°C), the chondritic IOM was then carbonized (formation of an solid char and fluid effluents). This char was then "catalytically" transformed in graphite (case of the Acapulco meteorite), whereas some bitumen-like effluents can migrate along the fractures toward cooler regions. They filled metallic fractures within Fe-Ni crystals, forming the veins characteristic of the Lodran fabrics. They were carbonized *in situ* to give a pyrobitumen-like carbon, without any graphitization. This story is supported by independent information coming from the mineralogical study of silicates and iron phases mineralogy and from the isotopic composition of the carbons ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$).

Acknowledgments: Bernard Boyer is thanked for SIMS measurements. David Troadec is thanked for FIB sections. Nathaniel Findling, Bertrand Doumert and Damien Deldicque are thanked for SEM characterisations. Yves Pinquier is thanks for technical support. The Programme National de Planétologie (PNP) of CNRS/INSU for financial support.

REFERENCES

- Albert P. (1961) Sur le dosage chimique de graphite en présence de carbone non-graphite. *comptes rendus hebdomadaire des séances de l'Académie des Sciences*, vol. **253**, iss. 22, pp. 2535-&.
- Ammar M. R., Charon, E., Rouzaud, J.N., Aléon, J., Guimbretière G., Simon P. (2011) On a Reliable Structural Characterization of Polished Carbons in Meteorites by Raman Microspectroscopy. *Spectroscopy Letters*, vol. **44**, issue 7-8, pp. 535-538.
- Ammar M.R., Rouzaud J.N. (2012) How to obtain a reliable structural characterization of polished graphitized carbons by Raman microspectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. **43**, issue 2, pp. 207-211.
- Audier M., Coulon M., Oberlin A. (1980) Relative crystallographic orientations of carbon and metal in a filamentous catalytic carbon. *Carbon*, Volume **18**, Issue 1, 1980, Pages 73-76.
- Baraniecki C., Pinchbeck P.H., Pickerin F.B. (1969) Some aspects of graphitization induced by iron and ferro-silicon additions. *Carbon*, Vol. **7**, Issue 2, Pages 213-&.

- Beny-Bassez, C. and Rouzaud, J. (1985). Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectrometry. *Scanning Electron Microscopy*, **I**, p.119–132.
- Bernard S., Beyssac O., Benzerara K., Findling N., Tzvetkov G., Brown Jr. G.E. (2010) XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis. *Carbon*, Volume **48**, Issue 9, Pages 2506-2516.
- Beyssac O., Goffé B., Chopin C. and Rouzaud J. N. (2002) Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *J. metamorphic Geol.* **20**, 859–871.
- Beyssac O., Rouzaud J. N., Goffé B., Brunet F., Chopin C. (2002) Graphitization in a highpressure, low-temperature metamorphic gradient: a raman microspectroscopy and HRTEM study. *Contrib mineral petrol* **143**, 19.
- Beyssac O., Brunet F., Petitet J.P., Goffé B., Rouzaud J. N. (2003) Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature. *Eur. J. Mineral.* **15**, 937.
- Blanche C., Dumas D. et Rouzaud J. N. (1995). The microtexture of anthracites: a key to understand their graphitizability. *Coal Science and technology* **24**(1), 43-46.
- Blanche C. and Rouzaud J. N. (1995) Possible role of Iron in graphite formation. *Abstracts Carbon 1995. 22nd Biennial Conference on Carbon*, San Diego, American Carbon Society, 696-697.
- Blanche C. (1996) Evolution structurale et microtexturale de matériaux carbonés à haute température, thèse soutenue le 30 janvier 1996. Bourse du GS "Pyrolyse du Charbon".
- Charon E., Aléon J. et Rouzaud J. N. (in prep.) Geochemistry and nanostructures of carbons in Acapulco and Lodran. *Geochemica et Cosmochemica Acta*.
- De Fonton S., Oberlin A., Inagaki M. (1980) Characterization by electron microscopy of carbon phases (intermediate turbostratic phase and graphite) in hard carbons when heat-treated under pressure. *J. material Sci.*, **15**, pp.909-917.
- Delhaes P. (2002) Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials, *Carbon*, Vol **40**, Issue 5, April 2002, Pages 641-657.
- Delhaes P. (2009) Solides et matériaux carbonés 1 : phases carbonées et analogues, ed. Lavoisier.
- El Goresy A., Zinner E., Pellas P., Caillet C. (2005) A menagerie of graphite morphologies in the Acapulco meteorite with diverse carbon and nitrogen isotopic signatures: Implications for the evolution history of acapulcoite meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **69**, Issue 18, p. 4535-4556.
- Floss C. (2000) Complexities on the acapulcoite–lodranite parent body: evidence from trace element distributions in silicate minerals, *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 1073–1085.
- Le Guillou C. (2009) Graphitisation et oxidation des carbones des chondrites et des ureilites : Contraintes expérimentales et observations. Thèse de l'Université Paris Sud soutenue le 6 mars 2009.
- Hubner P., Schlosser H., Pusch G., Biermann H. (2007) Load history effects in ductile cast iron for wind turbine components. *International Journal of Fatigue* **29**, p.1788–1796.
- Lespade P., Aljishi R., Dresselhaus M.S. (1982) Model for Raman-scattering from incompletely graphitized carbons. *Carbon*, vol. **20**, Issue 5, pp.427-431.

- Lespade P., Marchand A., Couzi M., Cruege F. (1984) Caracterisation de materiaux carbonés par microspectrometrie Raman. *Carbon*, Volume **22**, Issues 4–5, 1984, Pages 375-385.
- Liu S., Loper C.R. (1991a) The formation of kish graphite. *Carbon*, Volume **29**, Issues 4–5, 1991, Pages 547-555.
- Liu S., Loper C.R. (1991b) Kish, a source of crystalline graphite. *Carbon*, Volume **29**, Issue 8, 1991, Pages 1119-1124.
- Mittlefehldt D.W., Lindstrom M.M., Bogard D.D., Garrison D.H., Field S.W. (1996) Acapulco- and Lodran-like achondrites: petrology, geochemistry, chronology, and origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 867–882.
- Monéger C. (1998) Graphitisabilité des résines phénoliques, thèse soutenue le 16 novembre 1998 devant l'Université d'Orléans
- Monthieux M. (2006) Nanotubes et nanofilaments de carbone. L'actualité chimique, n°295-296, Mars-Avril 2006, p.109-114.
- Mostefaoui S., Perron C., Zinner E., Saïgon G. (2000) Metal-associated carbon in primitive chondrites: Structure, isotopic composition, and origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64** (11), 1945–1964.
- Negro P., Pierret H., Steiler J.M. (1993) Coke state determination in the blast-furnace hearth using a tuyere probe. *Revue de métallurgie – Cahiers d'informations techniques*, Volume **90**, Issue 6, Pages 778.
- Noda T., Sumiyoshi Y., Ito N. (1968) Growth of single crystals of graphite from a carbon-iron melt. *Carbon*, Volume **6**, Issue 6, December 1968, Pages 813-814.
- Oberlin A., Rouzaud J.N. (1989) “High Resolution TEM studies of carbonization and graphitization”. In Chemistry and physics of carbon, Vol 22, Thrower P.A. (Ed.), Marcel Dekker, New-York, p. 1-143.
- Oh S.M., Lee J.Y. (1987) Growth-morphology of pyrolytic carbon matrices in carbon carbon composites. *Journal of materials science letters*, Vol. **6**, Issue 11, pp.1291-1292.
- Park S.H., Jo S.M., Kim D.Y., Lee W.S., Kim B.C. (2005) Effects of iron catalyst on the formation of crystalline domain during carbonization of electrospun acrylic nanofiber. *Synthetic Metals*, Volume **150**, Issue 3, 10 May 2005, Pages 265-270.
- Pasteris J.D. (1989) In situ analysis in geological thin-sections by laser Raman microprobe spectroscopy: A cautionary note. *Appl. Spectrosc.*, **43**, 567–570.
- Perraki M., Proyer A., Mposkos E., Kaindl R., Hoinkes G. (2006) Raman micro-spectroscopy on diamond, graphite and other carbon polymorphs from the ultrahigh-pressure metamorphic Kimi Complex of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece. *Earth and Planetary Science Letters*, **241**, p.672-685.
- Pinault M., Mayne-L'Hermite M., Reynaud C., Beyssac O., Rouzaud J.N., Clinard C. (2004) Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis : growth mechanisms and post-annealing effects. *Diamond and Related Materials* **13**, 1266-1269.
- Pinilla J.L., Utrilla R., Karn R.K., Suelves I., La'zaro M.J., Moliner R., Garcı A.B., Rouzaud J.N. (2011) High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume **36**, Issue 13, Pages 7832-7843.
- Pizzarello S. Huang Y., Becker L., Poreda R.J., Nieman R.A., Cooper G., Williams M. (2001) The Organic Content of the Tagish Lake Meteorite. *Science*, Volume **293**, Issue 5538, pp. 2236-2239.

Pradhan S.K., Nayak B.B., Mohapatra B.K., Mishra B.K. (2007) Micro Raman spectroscopy and electron probe microanalysis of graphite spherulites and flakes in cast iron. *Metallurgical and materials transactions a-physical metallurgy and materials science*, vol. **38A**, Issue 10, pp. 2362-2370.

Quirico E., Montagnac G., Rouzaud J. N., Bonal L., Bourot-Denise M., Duber S., and Reynard B. (2009) Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 185-193.

Rouzaud J.N., Oberlin A. Beny-Bassez C. (1983) Carbon-films: structure and microtexture (optical and electron microscopy, raman spectroscopy). *Thin solid films*, vol. **105**, issue 1, p.75-96.

Rouzaud J.N. et Oberlin A. (1989). Structure, microtexture and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. *Carbon*, **27**, 517-529.

Rouzaud J.N., Deldicque D., Velde B. (2012) Raman microspectrometry study of carbonization processes. First promising application in archaeology. Extended abstract, Carbon 2012 du 17 au 22 juin 2012.

Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R. and Pöschl U. (2005) Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* **43**, 1731-1732.

Tuinstra F., Koenig J. L. (1970) Raman spectra of graphite. *Journal of chemical physics*, vol. **53**, Issue 3, pp.1126.

Wang A., Dhamenincourt P., Dubessy J., Guerard D., Landais P., Lelaurain M. (1989) Characterization of graphite alteration in an uranium deposit by micro-Raman spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. *Carbon*, Volume **27**, Issue 2, 1989, Pages 209-218.

Wang W., Thomas K.M., Poultney R.M., Willmers R.R. (1995) Iron catalysed graphitisation in the blast furnace. *Carbon*, Volume **33**, Issue 11, 1995, Pages 1525-1535.

Zipfel J., Palme H., Kennedy A.K., Hutcheon I.D. (1995) Chemical composition and origin of the Acapulco meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **59**, Issue 17, pp.3607-3627.

4. CONCLUSION

L'étude en laboratoire de la graphitisation de carbones non graphitisables analogues de la matière organique insoluble des chondrites (mélanges de 10 wt% de carbonisat de saccharose obtenu à 400°C (CS400) et de 90 wt% de Fe métal chauffés à 650, 900, 1200 et 1600°C) a permis d'apporter des éléments nouveaux sur le rôle « catalytique » du fer lors des processus de carbonisation et de graphitisation à basse température de ces carbones non graphitisables. Nous avons pu détecter les premières traces de graphite à des températures aussi basses que 900°C (pour les durées de traitement thermique les plus longues que nous avons expérimentées (jusqu'à 50h), ce minéral devenant fréquent à 1200°C et tout le carbone étant exprimé sous cette forme à 1600°C. Dès 900°C, c'est-à-dire nettement en-dessous de l'eutectique (1130°C) nous avons mis en évidence le rôle important de l'interdiffusion fer-carbone à l'état solide avec la formation des couronnes réactionnelles dans les carbones et dans le métal qui les entoure. Ces couronnes montrent la présence d'un carbone macroporeux qui traduit une réorganisation drastique des nanostructures. Les stœchiométries observées dans ces couronnes réactionnelles correspondent à celles de carbures de fer *sensu-lato*, ce qui suggère que le mécanisme de la graphitisation pourrait être du type décomposition de carbures instables. A 1200°C, c'est-à-dire au dessus de l'eutectique, le fer est à l'état liquide. De ce fait, la réorganisation nanostructurale est beaucoup plus importante et des carbones lamellaires associés aux nanoparticules de fer sont observés; ceci est en faveur d'un mécanisme de dissolution-rejet par le fer liquide. La graphitisation à basse température est donc permise en présence de fer par une réorganisation nanostructurale de carbones turbostratiques mésoporeux qui deviennent macroporeux puis lamellaires, condition requise pour la graphitisation *stricto sensu*. Il est à noter que cette transformation nanostructurale préalable est analogue à celle observée sous l'effet de la pression. Nous avons également mis en évidence un effet de la durée du traitement thermique à température maximale. A 650°C les carbones ne sont jamais graphitisés quelle que soit la durée de l'expérience alors qu'ils sont systématiquement graphitisés même pour des temps courts à 1600°C. Pour des températures intermédiaires, on observe un effet important de la durée du traitement thermique à la température maximale qui favorise la graphitisation. Pour étudier si la réorganisation nanostructurale associée à la graphitisation est accompagnée d'un fractionnement isotopique, cette étude a été complétée par la mesure de la composition isotopique en carbone de carbones graphitisables et non graphitisables, cokes d'anthracène et de saccharose respectivement, obtenus à des températures comprises entre 400 et 3000°C (Tableau V-1). A l'exception d'une donnée (CS 1000) montrant une excursion de l'ordre de 1 ‰ qui est difficile à

expliquer, mais reste inférieur à la précision de nos mesures de SIMS sur les échantillons naturels (de l'ordre de 1.5 à 2‰, pour 1 σ), les résultats montrent que la composition isotopique ne varie pas au cours de la graphitisation. L'absence de fractionnement isotopique lors de la graphitisation *sensu stricto* peut être interprétée comme l'évidence d'une réorganisation structurale dans un carbone pur en système fermé. Dans ces expériences la carbonisation ne semble pas non plus avoir d'effet significatif sur la composition isotopique, cependant cela dépend très probablement des conditions de la carbonisation, puisque des fractionnements isotopiques du C sont couramment observés entre carbonisats et effluents lors de la carbonisation et peuvent être amplifiés par la perte des effluents lors d'une distillation de type Rayleigh. Il convient de se demander si la diffusion du carbone lors des interactions fer-métal peut créer un fractionnement cinétique liée à la mobilité différentielle des isotopes de C, mais l'amplitude de cette diffusion est proche de la résolution latérale nos analyses par SIMS (de l'ordre de quelques micromètres), ce qui la rend probablement indétectable dans les météorites. De plus, de tels effets cinétiques sont couramment effacés par des effets d'équilibre dans le cas de processus géologiques longs (millions d'années).

Tableau V-2 : Composition isotopique en carbone de différents cokes de saccharose et de cokes d'anthracène mesurés par spectrométrie de masse à source gazeuse (mesures aimablement réalisées par C. France-Lanord, CRPG, Nancy).

Température (°C)	$\delta^{13}\text{C}$ CS (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ CA (‰)
400	-25.55	-23.95
1000	-26.34	-23.66
1500	-25.28	
1600		-23.87
2000	-25.23	
2050		-23.89
2500	-25.33	-23.90
2900		-23.85

Ce travail a permis, à travers l'étude d'analogues expérimentaux réalisés dans des conditions de température en bon accord avec celles estimées pour le métamorphisme thermique des A-L (1100-1300°C), de contraindre la formation des carbones des acapulcoïtes - lodranites. Confortés par des résultats complètement indépendants obtenus sur la composition isotopique, nous sommes maintenant en mesure d'avancer des hypothèses inédites quant aux modes de formation des différents carbones présents dans les A-L et de reconstruire l'histoire de leur corps-parent.

Chapitre 6

Discussion générale

Chapitre 6 Discussion générale

1. RAPPEL DU CONTEXTE

Mon travail de thèse vise à apporter des éléments nouveaux et originaux pour une meilleure compréhension des premières étapes de la formation des planètes telluriques dans le système solaire. L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence un lien entre la poussière initiale du disque protoplanétaire et les phases minérales observées dans les acapulcoïtes - lodranites, et notamment lorsque leur corps-parent a subi un début de différenciation.

En faisant converger les approches astrophysiques et cosmochimiques, la compréhension de la formation du système solaire et de ses planètes est en constante évolution. La vision d'aujourd'hui est radicalement différente de celle qui était admise il y a encore une dizaine d'années. Les progrès analytiques des méthodes radiochronologiques ont ainsi remis en cause l'ordre des différentes étapes d'accrétion et de différenciation des planètes. Les datations absolues ont notamment montré une différenciation extrêmement rapide des premiers planétésimaux dans les deux premiers millions d'années du système solaire (Kleine *et al.*, 2005) et une accrétion plus tardive des objets non différenciés au cours d'une période variant de 2 à 5 millions d'années (Kleine *et al.*, 2011). Une différenciation extrêmement précoce au sein des premiers planétésimaux due à la décroissance de ^{26}Al conduit à la ségrégation d'un noyau métallique échantillonné par les météorites de fer, tandis que les silicates surnagent dans un océan magmatique qui donnera par la suite naissance aux achondrites. Avec la décroissance de ^{26}Al au cours du temps, la quantité de chaleur interne des planétésimaux devient plus faible et les planétésimaux formés par la suite ont préservé la poussière du disque à partir de laquelle ils se sont accrétés ; ce sont les chondrites. Les chondrites nous donneraient ainsi un échantillonnage de la poussière du disque protoplanétaire au moment de l'accrétion et pas nécessairement de la matière ayant donné naissance aux planétésimaux différenciés.

Les achondrites primitives étant des objets intermédiaires entre les chondrites et les achondrites seraient donc issues de planétésimaux formés avant les chondrites mais ayant pu préserver partiellement la signature d'une matière du disque plus ancienne. C'est l'hypothèse de départ de mon travail. J'ai donc choisi de travailler sur les achondrites primitives afin d'essayer d'accéder à une matière plus primitive que celle des chondrites et de montrer comment elle a pu être modifiée lors des premières étapes de la différenciation planétaire.

L'étude des météorites partiellement différenciées commence généralement par une caractérisation minéralogique et pétrographique. L'étude des phases minérales (par exemple des oxydes réfractaires, des silicates et des phases métalliques) permet de préciser des paramètres tels que la température et la pression du pic de métamorphisme, la vitesse de refroidissement, la mise en évidence de chocs éventuels. Il s'y adjoint généralement une caractérisation isotopique permettant de contraindre l'origine des différents constituants de ces objets extra-terrestres.

L'étude pétrographique et isotopique des matières organiques insolubles (MOI) et des carbones présents dans les météorites est récente et ne s'est réellement développée que depuis une quinzaine d'années. Les carbones présentent une très grande variété d'organisations multi-échelles (structure, nanostructure, texture, ...) selon leurs conditions de formation. Cette caractéristique est mise à profit en science des matériaux, et notamment en science des carbones. Ainsi, la connaissance de la nature physico-chimique du précurseur et des conditions d'élaboration permettent de prévoir l'organisation multi-échelles du ou des carbones obtenus, leurs propriétés et leurs applications industrielles. C'est la démarche inverse qui est appliquée en Sciences de la Terre et de l'Univers où *l'organisation multi-échelles est une empreinte génétique permettant de remonter aux conditions de formation des carbones et à leur origine*. Cette approche s'est déjà révélée fructueuse sur Terre pour les domaines charbonnier et pétrolier, ainsi que pour calibrer les pics de température au cours du métamorphisme (Beyssac et al, 2003). Afin de disposer des outils adéquats permettant d'accéder aux échelles pertinentes (nm- μ m), j'ai mis en œuvre pour cette thèse des techniques actuellement en plein développement et extrêmement prometteuses : la Microscopie Electronique par Transmission (MET) et la microspectrométrie Raman.

Les études précédentes des achondrites primitives de la famille des Acapulcoites- Lodranites (A-L) ont montré (1) que les A-L proviennent du même corps-parent, (2) que ce corps-parent a été soumis à un métamorphisme thermique visible et à un début de différenciation (Lodran est supposé avoir subi au cours du métamorphisme un pic de température plus élevé qu'Acapulco), (3) des observations minéralogiques ont attesté que le corps-parent a subi au moins une importante collision avec un autre corps. Des études par microscopie optique des carbones présents dans ces météorites ont montré qu'ils étaient associés aux phases métalliques. Une première caractérisation Raman de ces carbones a suggéré un fort degré de graphitisation pour les carbones d'Acapulco (malgré un possible artéfact dû au polissage des sections); ceci restait donc à démontrer formellement. Dans la météorite de Lodran, il n'existait avant ce travail aucune étude ni aucune description des phases carbonées. Les carbones des A-L ont montré des compositions isotopiques "exotiques" attribuées à différentes sources de matériaux carbonés primitifs à l'origine des carbones

de ces météorites et à leur préservation (El Goresy *et al.*, 1995-2005 ; McCoy *et al.*, 2006), ce qui semblerait exceptionnel dans de tels objets en début de différenciation.

Il m'a donc semblé extrêmement intéressant de coupler la caractérisation de l'organisation multi-échelle des carbones à l'étude de leur composition isotopique locale mesurée sur les mêmes phases carbonées et rigoureusement aux mêmes endroits des sections. J'ai donc développé une méthodologie originale permettant d'effectuer ce couplage de techniques à l'échelle micrométrique : une cartographie Raman préalable, permet de détecter les zones d'intérêt pour effectuer des analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) et de définir les zones où effectuer des coupes ultra-minces par la méthode FIB (Focused Ion Beam) seul moyen de visualiser par MET Haute Résolution l'organisation de ces carbones à l'échelle nanométrique (leur structure et leur nanostructure). Un tel couplage m'a permis de faire la part des choses entre signatures préaccrétionnelles et les caractéristiques acquises lors de l'évolution du corps parent.

Dans ce travail de thèse, je me suis tout particulièrement attachée à préciser dans quelle mesure les carbones de ces A-L sont liés à la matière organique insoluble (MOI) des chondrites, qui est supposée représenter à ce jour la matière organique la plus primitive du système solaire disponible en laboratoire, et dans quelles conditions la matière carbonée à l'origine de ces « graphites » a pu être réorganisée lors du métamorphisme et de la différenciation planétaire. *Une observation importante des A-L est l'association courante du carbone avec le métal (alliage Fe-Ni). Le rôle des métaux et notamment du fer est bien connu en tant que « catalyseur » de graphitisation dans l'industrie sidérurgique. Il pourrait notamment permettre d'expliquer la formation de graphite à des températures aussi basses que celles typiques de la recristallisation des A-L (900 – 1200°C) J'ai donc réalisé au cours de ma thèse des expériences de graphitisation en présence de fer dans ces conditions thermiques avec un analogue terrestre de MOI; j'ai choisi le carbonisat issu de la pyrolyse de saccharose à 400°C pour sa similarité chimique et (nano)structurale avec la MOI des chondrites. L'étude de ces analogues expérimentaux m'a permis de valider les interprétations faites sur les échantillons naturels. Le couplage d'une démarche "naturaliste" (étude des objets naturels que sont les météorites) avec une démarche expérimentale relevant de la Science des Matériaux (étude d'analogues expérimentaux des carbones des météorites) est une autre originalité de ce travail. Nous verrons que cette étude initialement de nature cosmochimique apporte des informations intéressantes pour la Science des Carbones, comme une distinction plus pertinente des phénomènes de carbonisation et de graphitisation.*

Les résultats nouveaux obtenus au cours de cette thèse font l'objet de deux publications à soumettre dans "*Geochimica et Cosmochimica Acta*" pour l'étude des carbones des météorites

d'Acapulco et de Lodran, et dans "Carbon", en ce qui concerne l'étude des analogues expérimentaux de ces météorites permettant de préciser la formation du graphite en présence de fer, dans des conditions inhabituelles pour les carbones industriels. Les résultats obtenus par ailleurs sur d'autres acapulcoïtes et lodranites, devraient par la suite permettre d'envisager une contribution significative à une publication supplémentaire.

Dans la discussion générale de cette thèse, nous tenterons de faire le point sur un certain nombre de questions posées en introduction, en mettant un accent particulier sur le couplage des approches et des techniques que j'ai utilisées pour ce travail.

2. MISE EN EVIDENCE DE GRAPHITE *STRICTO SENSU* DANS ACAPULCO ET ABSENCE DE GRAPHITE DANS LODRAN : UN PARADOXE ?

Cristallographiquement parlant, le graphite correspond à l'empilement de plans de graphène dans l'ordre A-B. Il n'y a que les techniques de diffraction (électronique ou des rayons X) qui permettent de mettre en évidence sans ambiguïté la présence de graphite par la présence de réflexions hkl dans les diffractogrammes. Trop souvent, les géologues, mais aussi les "spécialistes" des matériaux nomment très abusivement "graphite" les carbones qui donnent des franges longues (>10 nm) et à peu près parallèles dans les images de METHR, ou bien qui donnent des spectres Raman où les bandes D sont absentes ou faibles. Les conséquences d'une telle approximation sont graves puisque les reconstitutions de paléotempératures (du métamorphisme ou dans un four) sont alors suspectes. Dans le présent travail, nous n'appelons graphite que les carbones graphitiques dotés de l'ordre tripériodique du graphite. Cependant, nous avons contribué à étudier les artefacts introduits par le polissage et conduisant à l'apparition d'une bande D_1 dans le spectre de graphite poli. En couplant images des cristallites (mode fond noir 110 de la MET) et diffraction électronique, nous avons pu établir que nous pouvions utiliser la largeur de la bande G, pratiquement insensible à ces artefacts, comme indice de graphitisation (Ammar et al, 2011). Ceci nous a permis de considérer comme étant du "vrai" graphite les carbones dont les bandes Raman G avaient une largeur inférieure à 20 cm^{-1} (14 cm^{-1} et centrée à 1581 cm^{-1} pour le HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) utilisé habituellement comme référence de graphite monocristallin (en fait cristaux plus grands que $1\text{ }\mu\text{m}$).

Cette définition rigoureuse du terme graphite nous a permis d'effectuer des caractérisations pertinentes de la structure des carbones naturels et synthétiques étudiés dans cette thèse. Nous avons

ainsi détecté sans ambiguïté sa présence au sein de carbones partiellement graphitisés d'Acapulco. En revanche, aucun carbone présent dans les sections de Lodran ne correspond au graphite. Il s'agit en fait de carbones de nanostructure mésoporeuse, et de structure entièrement turbostratique. Ces carbones ne sont donc absolument pas graphitisés, en dépit d'une température de métamorphisme plus élevée, déduite de la minéralogie des silicates. Ces carbones, jamais caractérisés jusqu'alors, se révèlent ainsi quelque peu paradoxaux. *Ces observations naturalistes ont été confortées par l'étude de nos analogues expérimentaux* (mélanges de 10 wt% de carbonisat de saccharose obtenu à 400°C (CS400) et de 90 wt% de Fe métal chauffés entre 650 et 1600°C). *Nous avons pu détecter les premières traces de graphite à des températures aussi basses que 900°C (pour des durées de traitement thermique de plusieurs jours), ce minéral devenant fréquent à 1200°C et tout le carbone étant exprimé sous cette forme à 1600°C. Ces températures sont en bon accord avec celles estimées pour le métamorphisme thermique des A-L (1100-1300°C).* Confortés par des résultats complètement indépendants obtenus sur la composition isotopique, nous sommes maintenant en mesure d'avancer des hypothèses inédites quant aux modes de formation des différents carbones présents dans les A-L et de reconstruire l'histoire de leur corps-parent.

3. DISTINCTION CARBONISATION / GRAPHITISATION : APPLICATION EN SCIENCES DES CARBONES

Même, dans le monde des spécialistes des carbones, une grande confusion règne quant à la reconnaissance de deux phénomènes thermiques majeurs (la carbonisation et la graphitisation) à l'origine des carbones industriels, mais aussi des carbones naturels. Au cours de la carbonisation, on assiste à un enrichissement différentiel en carbone, due à l'élimination des hétéroatomes (H, O, N, S) sous forme principalement d'eau, de dioxyde de carbone et d'hydrocarbures (sur Terre). Il s'ensuit que le résidu n'est plus constitué que de carbones aromatiques (hybridés sp^2), généralement exprimé sous forme d'unités structurales polyaromatiques de dimensions nanométriques (Oberlin, 1989). Il n'y a donc pas au cours de la carbonisation de croissance notable des feuillet de graphène, encore moins de croissance cristalline. En revanche, la graphitisation, *stricto sensu*, correspond à l'établissement de l'ordre tri périodique AB du graphite hexagonal, étape préalable à la croissance cristalline proprement dite.

Il est apparu au cours de cette thèse extrêmement important de pouvoir distinguer facilement

ces deux notions dans l'étude des carbones extra-terrestres, mais aussi de leurs analogues expérimentaux. Grâce à des travaux effectués sur des carbones de références, graphitisables (cokes d'anthracène) et non graphitisables (carbonisats de saccharose), nous avons pu exploiter les résultats de microspectrométrie Raman, particulièrement aisés à obtenir en comparaison avec les études de MET, pour distinguer ces deux phénomènes thermiques (Rouzaud et al, Carbon 2012). Ferrari et Robertson avaient remarqué en 2000 qu'en reportant le rapport d'intensité des bandes Raman I_D/I_G en fonction du diamètre L_a des cristallites (calculés à partir des diffractogrammes), la courbe passait par un maximum (voir Figure VI-1 ci-dessous) : la première partie correspond à la transition entre un carbone complètement amorphe (mélange aléatoire de carbones sp^2 et de carbones sp^3) et un carbone nanostructuré (constitué d'unités structurales polyaromatiques d'environ 2 nm) et la seconde à la graphitisation proprement dite (forte croissance des unités structurales).

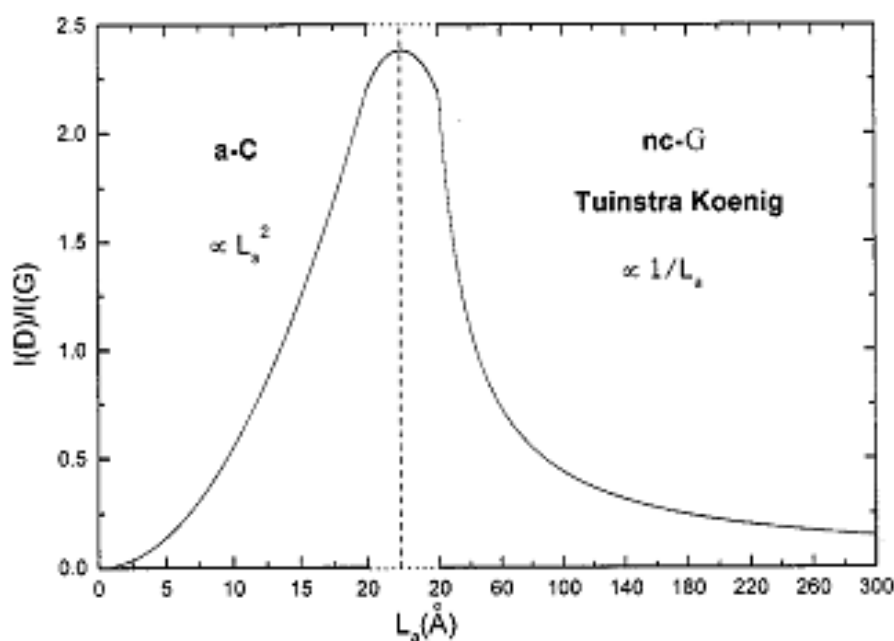


Figure VI-1 : Variations du rapport d'intensité I_D/I_G en fonction du diamètre des cristallites L_a . La droite en pointillée correspond à la limite entre la transition entre un carbone amorphe et un carbone nanostructuré d'une part, et la graphitisation de ces derniers d'autre part.

Nous avons repris le même type de représentation, mais ne connaissant pas les diamètres L_a des cristallites (qui ne sont mesurables que par diffraction des rayons X), nous avons utilisé la largeur de la bande G ("FWHM-G"). En effet, au moins dans le cas de carbones graphitisables (des cokes d'anthracène) en cours de graphitisation, cette largeur a été corrélée à la taille des cristallites (Ammar *et al*, 2011a et b). En abscisses, nous avons soit pris le rapport d'intensité I_D/I_G adopté par de nombreux ramanistes, soit le rapport R2 des surfaces des bandes G et D, utilisé avec succès comme paléothermomètre du métamorphisme pour les carbones naturels tertiaires d'origine marine (Beyssac et al, 2003). De plus nous avons récemment démontré le fort risque d'artefacts lorsque le

rapport I_D/I_G était utilisé dans le cas de sections polies (Ammar *et al*, 2011a et b).

Nous avons tout d'abord appliqué ces deux types de représentation à nos carbones expérimentaux (Figure VI-2), a priori les plus proches des carbones anthropiques étudiés par Ferrari et Robertson; puis aux carbones naturels des météorites A-L (Figure VI-3).

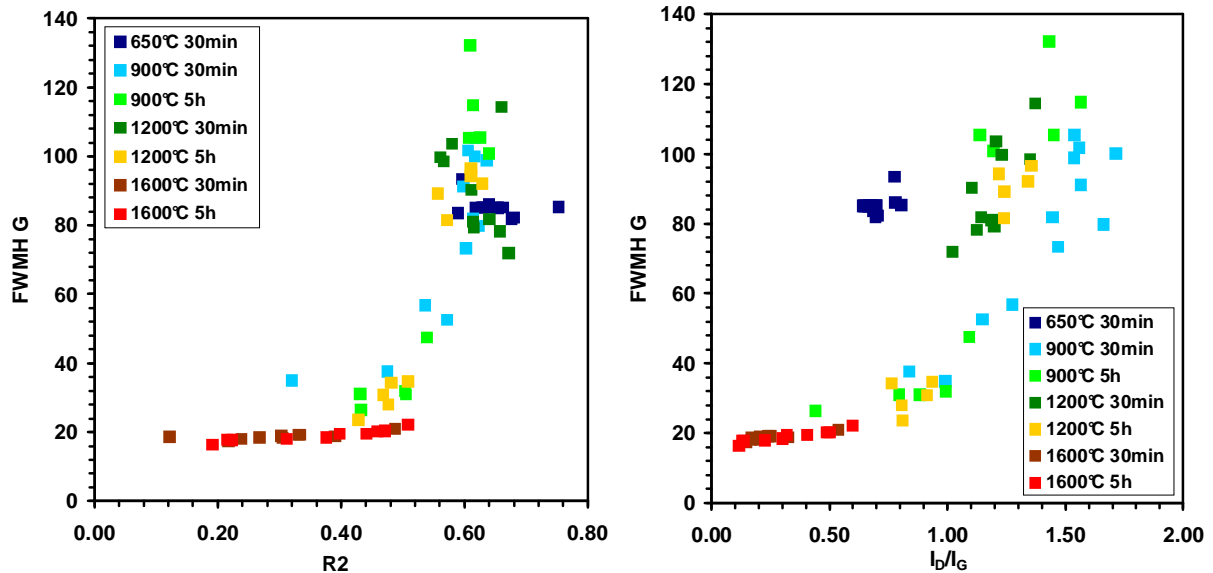


Figure VI-2 : FWHM G en fonction du rapport R2 des surfaces des bandes G et D ou du rapport d'intensité I_D/I_G des différents analogues expérimentaux réalisés.

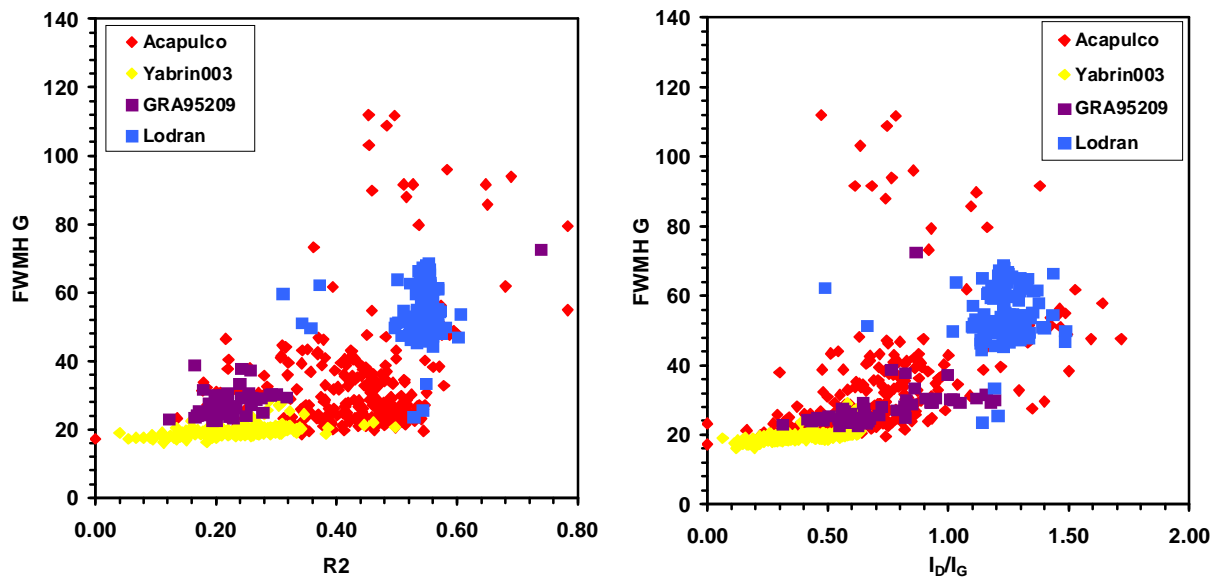


Figure VI-3 : FWHM G en fonction du rapport R2 des surfaces des bandes G et D ou du rapport d'intensité I_D/I_G des différentes météorites étudiées.

En ce qui concerne tout d'abord les carbones expérimentaux, on retrouve deux tendances marquées : une partie quasi-linéaire presque horizontale (FWHM-G voisin de 20 cm^{-1}) rassemble

les carbones fortement graphitisés, tandis que les autres points, correspondant aux carbones peu ou pas graphitisés, se regroupent pour former une branche d'allure parabolique. Ceci nous permet de distinguer assez nettement les deux étapes de carbonisation et de graphitisation.

Les deux mêmes tendances se retrouvent dans la figure 4 où sont représentés les carbones des météorites : les carbones de Yabrin 003 apparaissent les plus graphitisés, puis ceux de GRA 95209, tandis que ceux de Lodran, entièrement turbostratiques, forment clairement un second groupe. Les carbones d'Acapulco dont la MET a montré qu'il s'agissait de mélanges de graphite et de carbones plus ou moins graphitisés ont un comportement intermédiaire. Cette interprétation est confortée par les "carbones de veine" d'Acapulco correspondant vraisemblablement à des pyrobitumes seulement carbonisés, ainsi que le suggère également la composition isotopique de leur azote (voir ci-après).

Les mêmes tendances sont observées qu'on prenne en abscisse le rapport d'intensité I_D/I_G ou le rapport surfacique R2. Nous préconisons cependant l'utilisation de ce dernier, qui semble moins sensible aux artefacts de polissage.

Concernant les carbones naturels des météorites A-L, une autre représentation des paramètres Raman nous est apparue très pertinente pour distinguer les étapes de carbonisation et de graphitisation. Dans la figure VI-4, nous avons reporté la largeur de G en fonction de la position du maximum de la bande G.

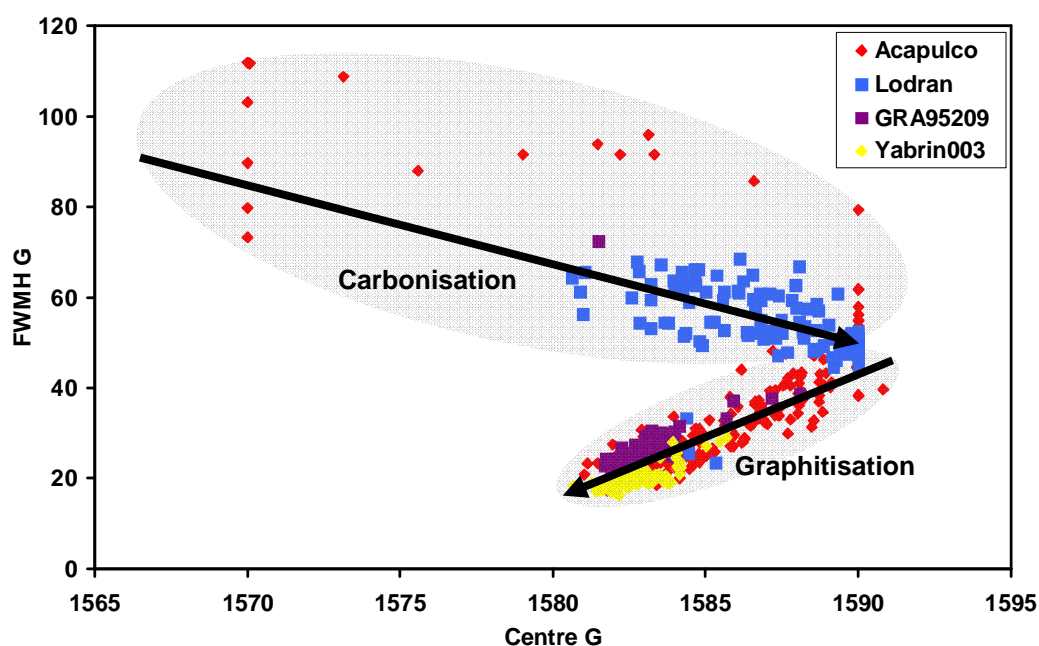


Figure VI-4 : Distinction des phénomènes de carbonisation et de graphitisation en microspectrométrie Raman : largeur de G en fonction de la position du maximum de la bande G

Nous retrouvons une double évolution. De nouveau, deux groupes de points (ellipses représentées en grisé) peuvent être aussi distinguées et, comme pour les figures précédentes, deux tendances peuvent être définies (elles sont repérées ici par les flèches noires). Le premier groupe (ellipse du haut) concerne tous les carbones issus de veines, et notamment ceux de Lodran, dont la MET nous a permis de voir qu'ils n'étaient absolument pas graphitisés, le second rassemble des carbones reconnus par la MET comme étant plus ou moins graphitisés, échantillonnés dans Acapulco, GRA95209 et Yabrin003.

Avec de telles représentations des spectres Raman, nous avons ainsi, nous semble-t-il, mis en évidence un moyen simple et efficace de distinguer les phénomènes de carbonisation et de graphitisation que les carbones soient d'origine naturelle ou synthétique. Ceci constitue une avancée notable immédiatement applicable en Science des Carbones.

La représentation largeur à mi hauteur de la bande G reportée en fonction de la position de G pourrait être celle qui est la moins sensible aux différentes méthodes de décomposition des spectres et donc la plus fiable. Ceci reste à être vérifié.

Reprenons maintenant la représentation graphique (largeur de la bande de défaut D (FWMH-D) en fonction du rapport d'intensité I_D/I_G) proposée par Quirico *et al.* (2011) pour calibrer le degré de métamorphisme. Si nous y reportons nos données sur les carbones des A-L avec celles des chondrites étudiées par Quirico *et al.* (Figure VI-5), nous remarquons que les chondrites sont très clairement restées dans un processus de carbonisation, tandis que Lodran est en fin de carbonisation et qu'Acapulco, Yabrin 003 et GRA 95209 sont dans la zone de graphitisation. Ceci est cohérent avec le reste de notre étude, et montre que les chondrites les plus métamorphisées n'ont jamais atteint le stade de la carbonisation. Ceci est en bon accord avec l'état encore très désordonné de la majorité des carbones de ces objets tant que le type de métamorphisme n'a pas atteint 3.6 (Le Guillou *et al.*, 2012).

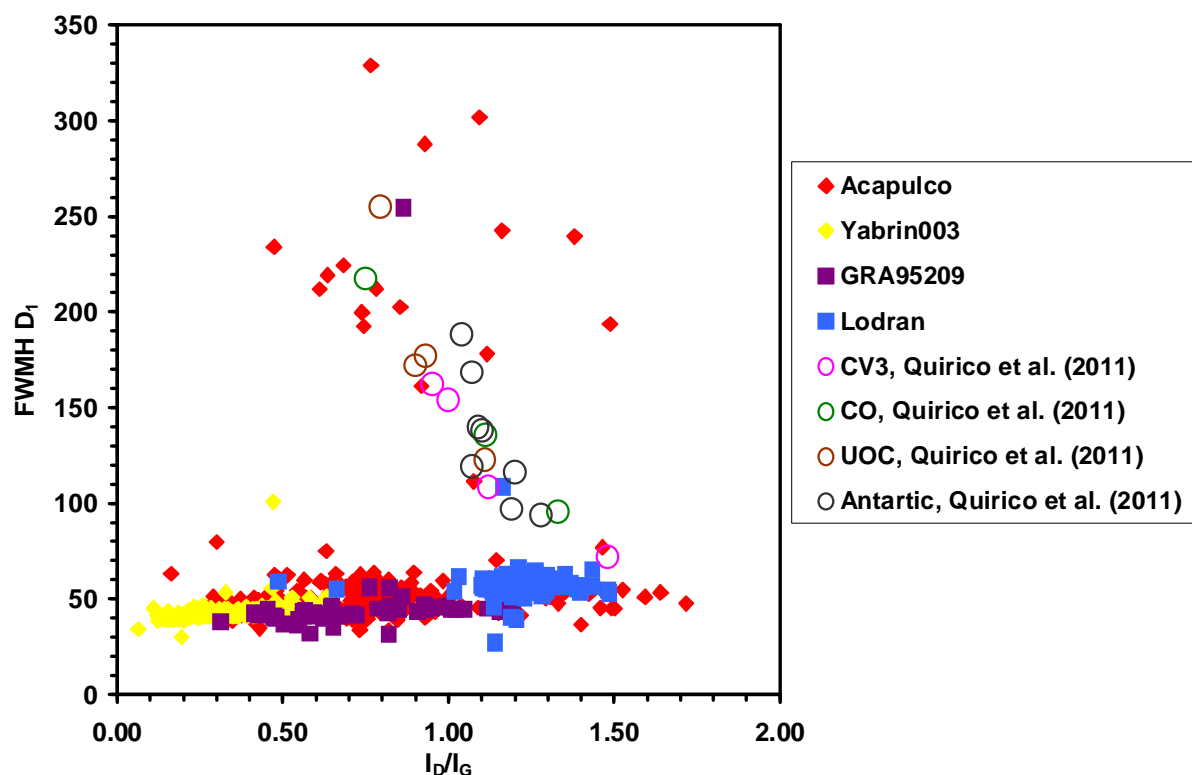


Figure VI-5 : FWHM D_1 en fonction du rapport d'intensité des bandes D et G des acapulcoïtes - lodranites comparés à ceux des chondrites étudiées par Quirico *et al.* (2011).

Nous avons donc maintenant entre les mains des outils originaux et pertinents qui devraient nous permettre de distinguer carbonisation et graphitisation et de là interpréter correctement les évolutions structurales de nos analogues expérimentaux et des carbones naturels des A-L.

4. L'ORIGINE DU GRAPHITE DES A-L EST DUE A DES INTERACTIONS AVEC LE FER : EVIDENCES NATURALISTES ET EXPERIMENTALES.

CONSEQUENCES COSMOCHIMIQUES ET EN SCIENCE DES CARBONES.

Une des questions essentielles de ce travail est de savoir comment du « vrai » graphite (cristallographiquement parlant) a pu être formé à « basse » température ($< 1300^\circ\text{C}$), à l'état solide et à partir de précurseurs non graphitisables, par un simple traitement thermique. Diverses possibilités ont été envisagées.

(1) Le graphite peut être obtenu à partir de précurseurs riches en oxygène (responsable d'une forte réticulation des unités structurales polyaromatiques), quand le traitement thermique est réalisé sous haute pression isostatique. Le graphite est ainsi formé à partir de 2 GPa et 1000°C lorsque les

expériences durent 4 jours. Sur Terre, le graphite naturel est détecté à 550°C et 2 GPa, mais ces conditions étant maintenues pendant plusieurs millions d'années (Beyssac et al, 2002 and 2003). Cependant, le corps parent des acapulcoïtes – lodranites ne dépasse pas 100 km de diamètre et, la pression lithostatique subie par ces météorites peut-être estimée à 0.3-3 MPa. En comparaison avec les données issues de l'étude de graphitisations sous pression, naturelles ou expérimentales, cette pression est donc trop faible pour que la graphitisation se produise, même à 1300°C. Ce procédé de graphitisation sous pression est donc exclu pour expliquer la formation du graphite sur le corps-parent des A-L.

(2) Le graphite peut aussi être formé à « basse » température (environ 1600-1800°C) pendant le refroidissement d'acier et de fonte (Noda et al, 1968, Liu and Loper, 1991). De nombreuses expériences ont été entreprises, depuis une cinquantaine d'années, pour obtenir du graphite à partir de carbones non graphitisables (comme le coke de saccharose ou les résines phénoliques) par traitement thermique en présence de quantités plus ou moins importantes de fer (5 à 50 % en poids). Deux mécanismes de graphitisation ont été mis en évidence, la dissolution-rejet lorsque le fer est à l'état fondu (Baraniecki et al, 1969) et la décomposition de carbures lorsque le fer est à l'état solide ou quasi-solide (Rouchy and Oberlin, 1971; Blanche, 1996). Dans les A-L, le carbone est systématiquement observé dans des phases métalliques (FeNi) ou des sulfures (FeS). Ces processus peuvent donc potentiellement expliquer la formation du graphite sur le corps-parent des A-L.

Cependant, les conditions ne sont pas tout à fait les mêmes sur le corps-parent des A-L que dans ces études ultérieures. Les proportions de fer vis-à-vis du carbone sont plus élevées (90 wt% Fe pour 10 wt% C), les températures sont légèrement plus basses (comprises entre 600 et 1200°C), mais les temps de résidence beaucoup plus longs (quelques millions d'années). C'est la raison pour laquelle nous avons élaboré des analogues expérimentaux pour comprendre comment le graphite aurait pu se former dans ces conditions. Nous avons donc traité thermiquement des mélanges fer – coke de saccharose 400 (90 wt% Fe-10 wt% CS400). Ce dernier est un analogue plausible de la matière organique insoluble des chondrites qu'il s'agisse de sa composition chimique, de sa structure et de sa nanostructure. Ces mélanges ont été chauffés à diverses températures (650, 900, 1200 et 1600°C) avec des temps de résidence variés (couvrant jusqu'à trois ordres de grandeur, de 3s à 300 min) à la plus haute température de traitement.

Ainsi nous avons pu montrer qu'à 650°C, aucune modification structurale et nanostructurale significative n'est observée. A 900°C, c'est-à-dire à une température inférieure au second eutectique (le fer est encore solide), des changements structuraux ont été détectés par la microspectrométrie

Raman, au niveau de la partie externe du grain de carbone (la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWMH-G) diminue). De plus, les observations METHR sur des sections FIB réalisées à travers des grains de carbone ont montré l'hétérogénéité de cette transformation. Si le cœur des grains n'est pas modifié, leurs bords le sont, la MET visualisant des évolutions structurales et nanostructurales : formation, à la suite d'une probable interaction locale avec du fer, d'un carbone de nanostructure macroporeuse dont les parois sont constitués d'empilements de feuillets de graphène pratiquement plans. Ceci indique l'importance du phénomène de diffusion (du fer dans le carbone et du carbone dans le fer) et ce à l'état quasi-solide. A 1200°C, c'est-à-dire au dessus du second eutectique, le fer devient liquide et la diffusion est alors favorisée. La MET permet d'observer de fortes transformations structurales et nanostructurales des particules de carbone, avec l'apparition de lamelles fortement graphitisées coexistant avec du carbone macroporeux faiblement graphitisé. Et enfin à 1600°C, le coke de saccharose est entièrement transformé en lamelle de graphite, alors qu'en absence de fer, ce carbone restait entièrement mésoporeux et turbostratique.

Cette étude confirme que la formation du graphite en présence de fer à partir de carbones non graphitisables par un seul traitement thermique requiert des changements nanostructuraux. La transition de carbones mésoporeux à macroporeux puis à un carbone lamellaire permet l'empilement de larges feuillets de graphène dans l'ordre tripériodique A-B du graphite. *Le débat est toujours ouvert concernant la nature exacte des interactions carbone-fer responsables de la formation du graphite.* La diffusion du carbone dans le fer semble être un paramètre essentiel. Cette diffusion dépend de l'état solide ou liquide du fer. Nos analyses EDS montrent clairement que la diffusion prend place à 650°C quand le fer est encore solide. A 900°C, les transformations sont plus importantes bien que le fer soit encore à l'état solide. Les deux types de diffusion (du fer dans le carbone et du carbone dans le fer) sont présents et les solutions solides, plus ou moins ordonnées, obtenues correspondent à la formation de carbures de fer *sensu lato*. Leur présence a été confirmée par TEM, EDS et par microspectrométrie Raman (bandes fines entre 200 et 800 cm⁻¹ (Pradhan *et al.*, 2007)). Le mécanisme qui nous semble le plus probable lorsque le fer est à l'état solide, est la décomposition de carbures de fer. Lorsque, pour des températures proches de l'eutectique, le fer est partiellement ou complètement à l'état liquide, la migration du carbone au sein du fer est favorisée. Quand la sursaturation du fer en carbone est atteinte, ce dernier est rejeté sous forme de graphite. Le mécanisme qui nous semble le plus probable est donc la dissolution-rejet. En effet, Baraniecki *et al.* (1969) propose que le fer fondu dissout le carbone jusqu'à la limite de solubilité (de l'ordre de 2%). Le graphite étant la forme stable du carbone, le fer peut être saturé en carbone vis-à-vis du carbone désordonné, mais sursaturé par rapport au graphite. Par conséquent, le carbone tend à précipiter

sous la forme de graphite, mais le mélange est sous-saturé par rapport au carbone désordonné lequel continue d'être dissous. Un processus dynamique continu peut ainsi se produire dans lequel le carbone désordonné est dissous dans le métal fondu et reprécipite sous forme de graphite. Pour ces auteurs, la raison pour laquelle le fer accélère la graphitisation est que la réaction se produit en présence de métal liquide, ce qui favorise la diffusion du carbone.

Cette étude montre également l'effet important de la durée du traitement thermique sur l'évolution de la transformation structurale. À 650°C, les changements nanostructuraux et les changements structuraux subséquents sont seulement "ponctuels", indépendamment de la durée. À 900°C, les phénomènes de diffusion apparaissent et sont fortement dépendants de la durée. Des carbones plus ou moins macroporeux et mieux organisés (parois de pores constituées d'empilements d'un nombre plus important de feuillets plus plans et plus grands) sont formés sur les bords de grains. À 1200°C, et particulièrement pour de longs temps de résidence, tout le carbone mésoporeux de départ est transformé et, localement, le stade graphite peut être atteint. Chauffé pendant 300 minutes à 1200°C, le carbone résultant est semblable à celui chauffé pendant 30 minutes à 1600°C. À 1600°C, le coke de saccharose est entièrement transformé en carbone lamellaire et la graphitisation est pratiquement complète, indépendamment du temps de résidence. Cette dépendance cinétique a des conséquences sur (1) la nature cristallographique des différents carbones formés à une température donnée, (2) l'effet d'un métamorphisme de plusieurs millions d'années sur la graphitisation naturelle. Des températures aussi basses que 900°C pourraient être suffisantes pour permettre la formation de graphite dans les A-L riches en fer (cas d'Acapulco, GRA95209 et Yabrin003), tandis que la persistance d'un carbone toujours encore mésoporeux et turbostratique signifie que ce carbone a enregistré des températures beaucoup plus basses que 900°C, excluant tout processus de graphitisation (cas de Lodran).

5. DES SIGNATURES PRE-ACCRETIONNELLES ONT-ELLES PU ETRE PRESERVEES MALGRE LA CARBONISATION ET LA GRAPHITISATION DE LA MOI ? LIEN ENTRE LA LOUSIERE INITIALE DU DISQUE PROTOPLANETAIRE ET LES PHASES MINERALES CARBONEES.

La préservation d'éventuelles signatures pré-accrétionnelles dans des météorites issues d'un corps-parent métamorphisé et partiellement différencié a pu être mise en évidence par l'analyse isotopique en carbone et azote des grains de carbone des différentes météorites étudiées.

Nous venons de voir que de la MOI chondritique exogène a vraisemblablement été introduite par un choc se produisant après le pic de métamorphisme thermique. Du fait de l'onde thermique post-choc, celle-ci a été carbonisée. Elle a donc produit, comme dans tout processus de carbonisation, des résidus solides et des effluents liquides et gazeux (H_2O , CO_2 et des hydrocarbures). Les hydrocarbures légers ont pu migrer à travers des fissures, des joints de grains, *etc*, et y former des produits analogues aux bitumes terrestres remplissant des "veines". Pendant une métagenèse ultérieure, les bitumes subissent une nouvelle carbonisation et conduisent nécessairement à de nouveaux résidus solides (que nous pouvons comparer aux pyrobitumes terrestres) et de nouveaux effluents (vraisemblablement des hydrocarbures légers). Ceci implique un fractionnement isotopique du carbone qui peut-être expliqué par un modèle de distillation de Rayleigh (Figure VI-6) adaptés à cette double carbonisation.

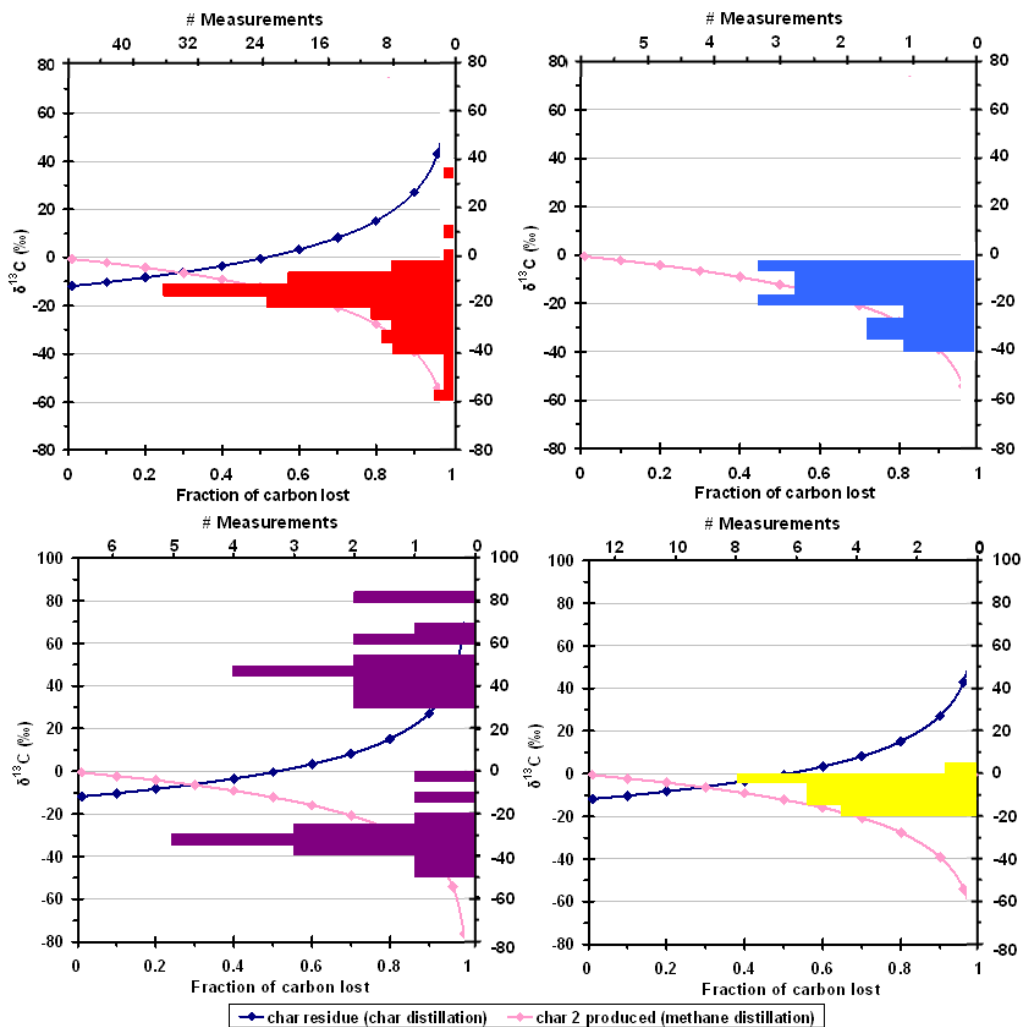


Figure VI-6 : Distillation de Rayleigh des météorites Acapulco (en rouge), Lodran (en bleu), GRA 95209 (en violet) et YABRIN 003 (en jaune). L'axe des abscisses du bas correspond à l'échelle des courbes de distillation, c'est-à-dire à la fraction de carbone perdu. L'axe des abscisses du haut correspond à l'échelle des histogrammes, c'est-à-dire au nombre de mesures.

(1) Dans une première étape de traitement thermique (~400-500°C), la MOI est carbonisée quand elle est soumise à une température élevée et produit conjointement le carbonisat résiduel, polyaromatique et « immobile » (considéré ici comme carbonisat primaire) et des effluents d'hydrocarbures légers « mobiles » qui peuvent migrer à l'intérieur des fractures. Les compositions isotopiques en carbone des carbonisats primaires et des effluents sont évaluées en fonction de la perte de carbone pendant la carbonisation de la MOI en utilisant une première étape de distillation de Rayleigh. (2) Dans une deuxième étape, les effluents légers sont carbonisés pour produire un pyrobitume, correspondant "à un carbonisat secondaire". La composition isotopique en carbone des effluents résiduels et des pyrobitumes nouvellement produits est de nouveau modélisée en utilisant une distillation Rayleigh, où le $\delta^{13}\text{C}$ est calculé en fonction de la perte de carbone des effluents. Dans ce scénario, nous nous attendons à ce que les carbones d'Acapulco résultent de la graphitisation catalytique des carbonisats primaires et d'une fraction des pyrobitumes secondaires produits à partir des effluents légers sans migration significative, tandis que ceux de Lodran devraient être dominés par les pyrobitumes secondaires, produits à partir des effluents légers après leur migration. Le facteur de fractionnement pris pour les calculs de distillation de Rayleigh est supposé être le facteur de fractionnement à l'équilibre du méthane-kérogène. En effet, le méthane est probablement l'espèce carbonée dominante libérée pendant la carbonisation. Dans le cas des kérogènes terrestres, le carbone est libéré principalement sous forme de CO_2 et l'hydrogène sous forme de H_2O , et de petits hydrocarbures sont formés incluant le méthane, mais aussi de plus grosses molécules comme l'éthane (C_2H_6). Cependant la MOI chondritique a une structure atomique différente et contient de nombreuses petites chaînes aliphatiques comme des ponts méthylène (Derenne et Robert en 2010). La carbonisation naturelle de tels précurseurs libèrera principalement des hydrocarbures légers, comme le méthane, comme effluents principaux. De plus, les conditions fortement réductrices dans le corps parent des A-L vont probablement favoriser la sortie de l'hydrogène sous forme de méthane plutôt que sous forme d'eau. Finalement, ayant un facteur de fractionnement élevé, le méthane va probablement être l'espèce qui dominera le fractionnement isotopique. Le facteur de fractionnement utilisé dans notre calcul est évalué à partir d'expériences sur des kérogènes terrestres (Sackett, 1978; Frick *et al.*, 2010) en accord avec Remusat *et al.* 2012. Les calculs ont été réalisés à 900°C. La graphitisation catalytique dans Acapulco ne va probablement pas introduire un fractionnement isotopique supplémentaire. En effet (1) la graphitisation de cokes d'anthracène graphitisables et de cokes de saccharose non-graphitisables pendant le traitement thermique à des températures jusqu'à 2900°C ne montrent pas de fractionnement isotopique et (2) nos expériences de graphitisation catalytique ne montrent pas de fort fractionnement isotopique. Pour la carbonisation secondaire, nous utilisons une valeur initiale

de $\delta^{13}\text{C}$ pour l'effluent de méthane, qui correspond à celle du méthane produit par une perte de 50 % d'atomes de carbone provenant de la MOI de la première étape de carbonisation. Ceci correspond raisonnablement à la plupart des atomes d'hydrogènes étant libérés sous forme de méthane.

Les carbones d'Acapulco résultent de la graphitisation catalytique des cokes primaires et de la production d'une fraction de pyrobitumes secondaires issu des effluents. Ceux de Lodran sont dominés par les pyrobitumes secondaires produits par les effluents légers après leur migration. Ceux de Yabrin 003 montrent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ proches de la valeur initiale de la MOI ou décalées faiblement vers des valeurs positives c'est-à-dire que la première distillation est probablement suffisante pour expliquer leur composition isotopique. Les carbones de Yabrin 003 résultent donc uniquement de la graphitisation catalytique des cokes primaires et sont dépourvus de pyrocarbones dérivés des effluents. En revanche, pour GRA 95209, la signature primaire de la MOI (autour de -10 à -15 ‰) a été complètement perdue et les deux composants traduisent la présence des résidus de la carbonisation primaire ($\delta^{13}\text{C} > +30\text{‰}$) et des pyrocarbones formés à partir des effluents ($\delta^{13}\text{C} < -15\text{‰}$). Dans les deux cas, les carbones de GRA 95209 sont très graphitisés, ce qui suggère des températures élevées et une carbonisation initiale très poussée qui expliquerait la perte de la signature isotopique de la MOI (perte de C > 80% dans les deux distillations de Rayleigh). GRA 95209 est par ailleurs une météorite qui présente de multiples évidences d'un choc intense accompagné de températures suffisantes pour fondre le métal (> 1000°C) mais pas les silicates (< 1150°C). Acapulco, comme nous avons pu le voir précédemment, présente aussi des évidences de chocs. Une pyrolyse flash associée à ce choc suivie d'une graphitisation catalytique par le métal partiellement fondu, expliquerait bien ces pertes de carbone élevées et le degré de graphitisation élevé.

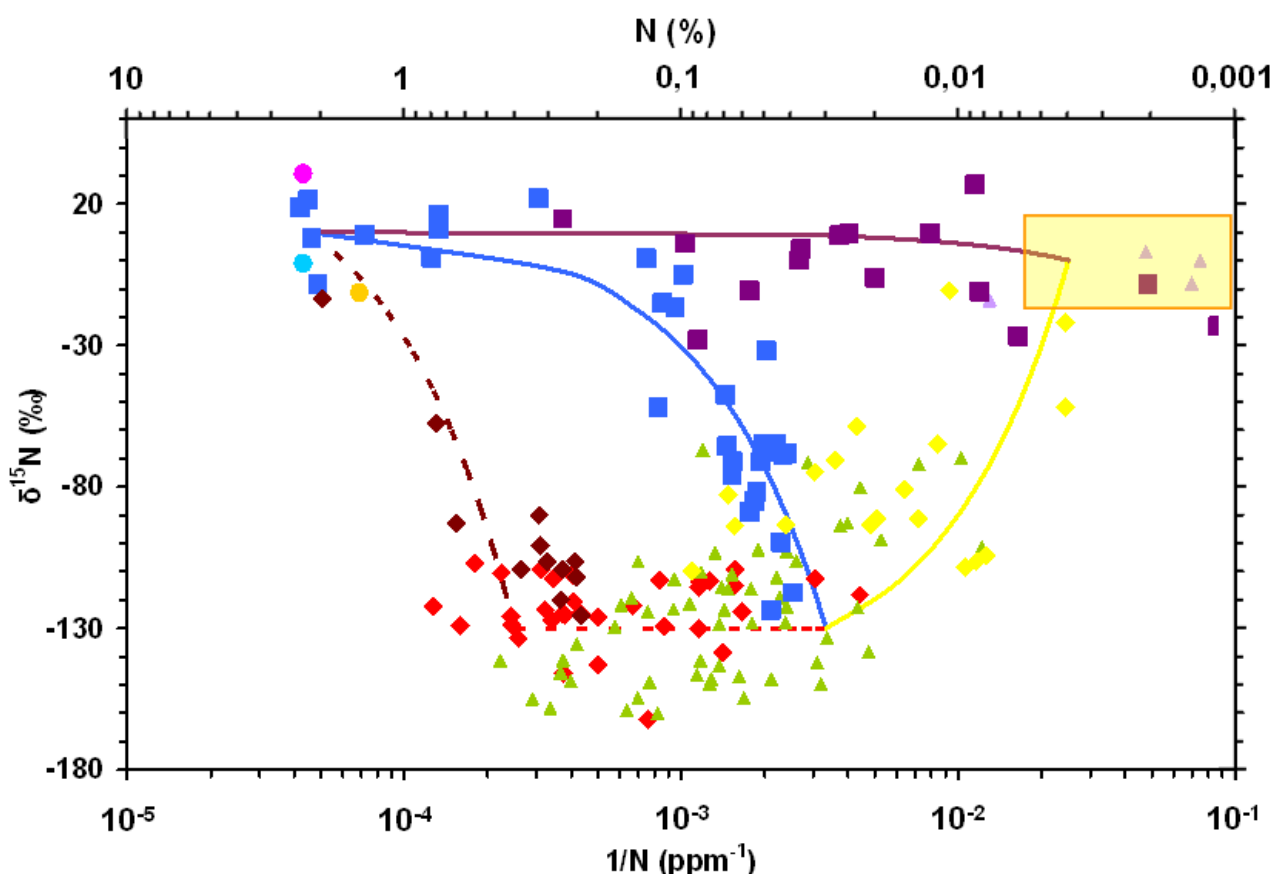


Figure VI-7 : Composition isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) carbonnes en fonction des concentrations d'azote. Losanges rouges et bruns : grains et veines de carbone dans Acapulco respectivement (cette étude), triangles verts : carbonnes dans Acapulco (El Goresy *et al.* 2005), carrés bleus : carbonnes dans Lodran (cette étude), losanges jaunes : carbonnes dans Yabrin 003 (cette étude), carrés violets : carbonnes dans GRA 95209 (cette étude), et triangles mauves : carbonnes dans GRA 95209 (McCoy *et al.* 2006). Les données sont représentées le long de droites de mélange (droites rouge et brune, Acapulco ; droite bleue, Lodran ; droite jaune, Yabrin 003 et droite violette, GRA 95209) ayant comme points communs soit une composition chondritique, un faible $\delta^{15}\text{N} \sim -130$ ‰, ou la valeur de l'altération terrestre $\delta^{15}\text{N} \sim 0$ ‰. Les points bleus, roses et oranges sont la MOI de la chondrite carbonée Orgueil (CI), Murchison (CM) et MET 96503 (OC), respectivement (données d'Alexander *et al.*, 2007). Le rectangle orange correspond à la contamination terrestre.

Pour expliquer, les variations de la composition isotopique en azote, nous avons fait appel à la spéciation de cet élément dans la MOI. Selon le modèle structural le plus récent et fiable de la MOI chondritique, deux principales spéciations d'azote sont présentes dans la MOI : les nitriles (triple liaison C-N) et les pyrroles (azote hétérocyclique) avec un ratio pyrrole/nitrile ~ 5 (Derenne et Robert, 2010). Les pyrroles sont thermiquement plus stables et réfractaires. Ils devraient donc être préférentiellement concentrés dans les carbonisats et par la suite dans le graphite produit à partir de ces carbonisats. En revanche, les liaisons chimiques des nitriles étant plus fragiles, les nitriles devraient être plus efficacement éliminés avec les effluents. Par conséquent, le $\delta^{15}\text{N}$ négatif de la plupart des graphites d'Acapulco pourrait être lié à la persistance de l'azote pyrrolique dans les carbonisats de la carbonisation primaire. L'éventuelle graphitisation de ces carbonisats enrichis en pyrroles implique seulement une faible perte d'azote (par le craquage de pyrroles) sans

changement de composition isotopique d'azote supplémentaire. Ceci est en accord avec la faible variation de $\delta^{15}\text{N}$ dans les graphites d'Acapulco (concentration < 5000 ppm). Au contraire, la carbonisation d'effluents pourrait être responsable d'une grande variation de $\delta^{15}\text{N}$, si les effluents contiennent une proportion variable de nitriles. Les premiers effluents vont probablement avoir une proportion d'azote issu des nitriles plus élevée que les derniers effluents produits à partir d'une MOI partiellement carbonisée déjà enrichie en pyrroles et issue uniquement du craquage des pyrroles. Un tel double phénomène de carbonisation mis en évidence par la présence de carbones (nano) structuralement très différents nous a conduit à expliquer le cas de Lodran par une droite de mélange entre des carbones riches en azote et les carbones pauvres en azote (Figure VI-7). Tous les deux seraient des carbones turbostratiques formés par la carbonisation d'effluents, mais contiendraient une proportion plus importante d'azote issu des nitriles lorsque leur concentration en azote est plus élevée. Alors que le pôle pauvre en azote correspond aux derniers effluents produits par un carbone n'ayant pas plus que 300 ppm d'azote et ayant déjà perdu tous ses nitriles (comme les graphites d'Acapulco), le pôle riche en azote dans Lodran correspond à un effluent avec un azote dérivé à la fois des pyrroles et des nitriles dans les proportions initiales de la MOI.

En effet, (1) la concentration en azote dans cet effluent est proche de celui de la MOI des CI-CM (plusieurs poids %, e.g. Robert et Epstein, 1982, Alexander *et al.*, 2007). Ensuite, (2) la valeur du $\delta^{15}\text{N}$ de ce pôle étant compris entre +10 et +20 ‰ est en bon accord avec celui de la MOI des CI-CM (e.g. Alexander *et al.*, 2007). Dans ce cas, en utilisant un rapport pyrrole/nitrile de 5 (Derenne et Robert, 2010), nous pouvons alors calculer une valeur du $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote des nitriles en faisant l'hypothèse que les pyrroles ont un $\delta^{15}\text{N}$ autour de -150‰. Cette valeur est de l'ordre de +915 ‰. Cette valeur est en accord avec les "hotspots" riches en ^{15}N de la MOI des CI-CM comme observés par les analyses effectuées par NanoSIMS (Busemann *et al.*, 2006 ; Robert *et al.*, 2006) et est comparable au $\delta^{15}\text{N}$ du HCN cométaire et des radicaux CN qui en sont dérivés (Bockelee-Morvan *et al.*, 2008 ; Manfroid *et al.*, 2009).

L'exploitation des données isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) des carbones des météorites de la famille des acapulcoïtes - lodranites suggère donc fortement que le précurseur unique de ces carbones est probablement une MOI primitive, de composition chimique et isotopique proche de celle des chondrites CI-CM. Malgré une intense modification structurale au cours du métamorphisme et d'un début de différenciation (qui a pu conduire jusqu'à la formation de graphite stricto sensu), il est remarquable que ces carbones aient pu conserver des signatures pré-accrétionnelles de la matière organique primitive. La gamme de variation du $\delta^{13}\text{C}$ est due au fractionnement isotopique pendant deux carbonisations successives : de la MOI initiale, puis des

effluents qui en sont issus. Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ en reflétant la perte et la conservation préférentielles de différentes espèces azotées de la MOI initiale, permet d'avoir des informations sur la composition isotopique des différents types d'azote présents dans la MOI. (1) Les nitriles qui sont la forme la plus labile thermiquement de l'azote ont des $\delta^{15}\text{N}$ que nous pouvons estimer à $\geq +900$ ‰, qui sont les valeurs attribuées aux HCN cométaires et aux hotspots observés par NanoSIMS dans la MOI. (2) Les pyrroles, en revanche, sont des formes très stables thermiquement de l'azote qui sont les seules à pouvoir être préservées au cours de la carbonisation et même de la graphitisation. Nous avons donc pu estimer le $\delta^{15}\text{N}$ de ces pyrroles à environ -150 ‰. Étant plus abondant, cet azote réfractaire pourrait expliquer la composition isotopique du métal associé aux carbones, par son incorporation dans les phases métalliques. Une telle interprétation explique à la fois les tendances entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le $\delta^{15}\text{N}$ notées par El Goresy *et al.* (1995, 2005) et le manque de corrélation systématique que nous observons entre ces deux paramètres (voir p.159-160) parce que des processus différents sont responsables des variations de chaque système isotopique.

6. UNE HISTOIRE DES A-L POUR RESOUDRE LE PARADOXE DU DEGRE DE GRAPHITISATION DE LEURS CARBONES.

Les informations nouvelles que j'ai pu obtenir dans le cadre de cette thèse me permettent de proposer un scénario original de l'histoire du corps-parent des A-L. Celui-ci est schématisé sur la figure ci-dessous.

Ce scénario a pu être proposé suite aux informations successives directement issues de mon travail.

(1) Tout d'abord, les carbones de Lodran, qui n'ont jamais été étudiés auparavant, ne sont pas graphitisés. Ils sont mésoporeux et turbostratiques alors que la température de métamorphisme (indiquée par les travaux antérieurs sur les silicates) est plus élevée que dans Acapulco et que ces carbones sont systématiquement associés au fer. Ces conditions sont optimales pour obtenir du graphite catalytique mais le graphite n'y a jamais été observé. Ceci montre que la matière organique n'était pas présente dans Lodran lors du pic de température enregistré pendant le métamorphisme et la différenciation, mais est venue après. Ce carbone de Lodran n'a donc pas vu le fer quand il était à un état plus ou moins fondu (voir images de MO/MEB) et qu'il est arrivé plus tardivement quand le fer était déjà refroidi (en dessous des 650°C au delà desquels nos expériences montrent la présence

de catalyse).

(2) Le carbone de Lodran se trouve exclusivement en remplissage de veines et/ou de fissures. Ce genre d'occurrence est semblable à celle des bitumes terrestres piégés dans les roches réservoirs. Ceci témoigne d'une mise en place tardive dans du fer "fissuré" et refroidi (car il n'y a pas eu catalyse) d'un "fluide" carboné et d'une carbonisation sur place, seule capable de donner un tel carbone mésoporeux turbostratique. L'analogie avec les bitumes des roche-mère de pétrole terrestres suggère qu'une matière organique initiale a pu être carbonisée et donner un résidu (comparable à un kérogène catagénétique) et des effluents hydrocarbonés qui ont pu migrer, puis être à leur tour carbonisés à l'endroit où ils ont été piégés.

(3) L'analyse des compositions isotopiques de C des carbones de Lodran et d'Acapulco renforce sérieusement cette hypothèse, puisqu'on peut les expliquer par une double distillation de Rayleigh. Tout le fractionnement isotopique a lieu pendant la carbonisation (qu'il y en ait une ou plusieurs successives). Nous avons en effet montré qu'il n'y avait pas de fractionnement isotopique au cours de la graphitisation de composés de référence (analyses du $\delta^{13}\text{C}$ des cokes d'anthracène). Cette hypothèse est renforcée par le fait que les "quelques" carbones de veines d'Acapulco se comportent isotopiquement comme ceux de Lodran.

(4) Les isotopes de N ne peuvent être expliqués que si nous faisons appel à des fonctionnalités différentes ayant une composition différente et une mobilité différentielle lors de la carbonisation et de la graphitisation en accord avec le modèle structural de MOI de Derenne et Robert (2010).

(5) L'existence reconnue d'au moins un choc au début de la formation du corps-parent des A-L est le moyen de l'ensemencer de MOI chondritique (le corps-parent initial en était dépourvu, sinon du graphite aurait été observé dans Lodran vu les températures de métamorphisme et l'omniprésence de fer). Cet impact est aussi la source d'une "onde thermique" maximale au point de choc, puis décroissante avec la distance au point d'impact. Tous nos résultats sur Acapulco et Lodran s'expliquent bien si le point d'impact est proche d'Acapulco et assez éloigné de Lodran (pour que la température post-choc soit trop basse pour permettre une graphitisation catalytique). Nos résultats sont confortés par l'étude des deux autres A-L (Yabrin 003 et GRA 95209). La non-graphitisation du carbone de Lodran permet aussi de préciser que l'impact a eu lieu après le pic de métamorphisme, quand le fer était refroidi.

(6) Les expériences effectuées sur les analogues permettent de mieux contraindre les températures (même si un effet cinétique, mis en évidence dans nos expériences, n'est pas négligeable).

Grâce au couplage des techniques que nous avons choisies (Raman, METHR et SIMS) et notamment du croisement de nos résultats concernant la composition isotopique des carbones et leur organisation multi-échelles, nous avons pu suggérer une histoire de la formation du corps-parent des acapulcoïtes – lodranites (Figure VI-8).

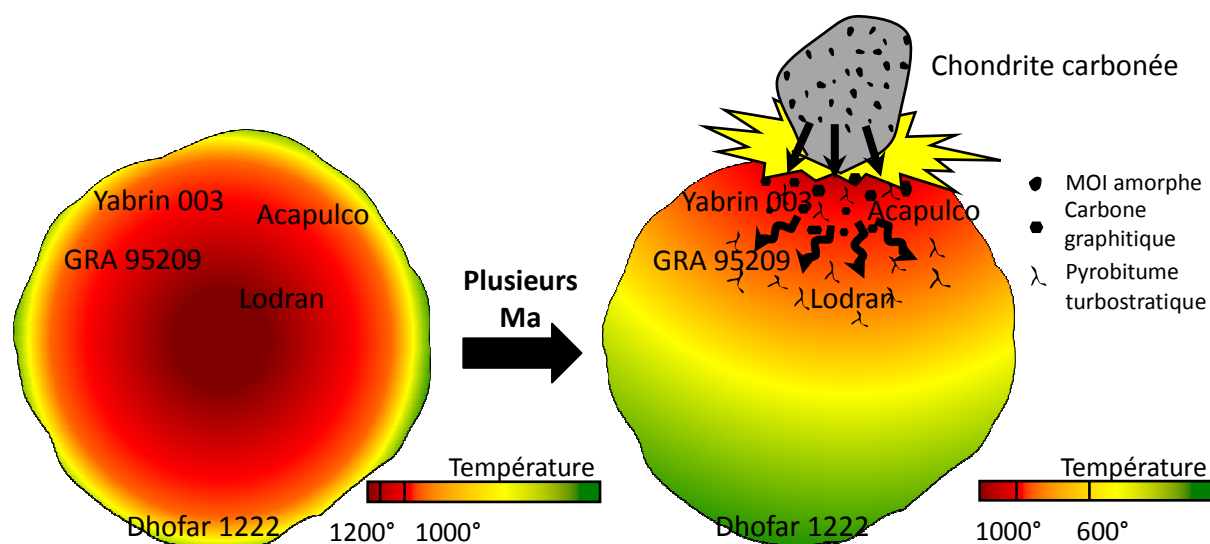


Figure VI-8 : Scénario de l'histoire du corps parents des A-L, impliquant un impact par un corps chondritique après le pic de métamorphisme, permettant la formation des carbones et graphites observés et expliquant les différentes compositions isotopiques du carbone observées

Un impact aurait pu intervenir après le pic de température de métamorphisme du corps-parent des A-L dû à la décroissance de l'isotope radioactif ^{26}Al . Cet impact pourrait correspondre à celui ayant entraîné la fragmentation du corps parent (Göpel *et al.*, 2010). Cet impact qui aurait eu lieu plus près de la région de formation des acapulcoïtes que de celle des lodranites apporte d'une part de la MOI de composition chondritique et, d'autre part, produit une onde de chaleur induisant un chauffage local du corps parent. La MOI est alors carbonisée et des résidus et des effluents sont formés. Si la température est suffisante, les résidus peuvent être graphitisés avec l'aide du fer agissant comme catalyseur ; c'est le cas de Yabrin 003, d'Acapulco et en partie de GRA 95209. Les effluents peuvent aussi être graphitisés par catalyse, comme dans GRA 95209 et dans une moindre mesure dans Acapulco. En revanche, pour Lodran, issu vraisemblablement d'une zone plus profonde du corps parent, l'augmentation de la température due à l'impact est plus faible, et le refroidissement post-métamorphisme avancé, empêchant toute re-fusion du fer. Sa source de matière carbonée doit probablement être recherchée dans les effluents riches en carbone migrant dans les fractures et les remplissant pour former des veines. Ces effluents ne peuvent qu'être carbonisés car la température est trop faible pour qu'une graphitisation catalysée par le fer ait lieu. Ceci est prouvé par la formation de carbones uniquement mésoporeux et turbostratiques. Les

météorites ne possédant pas de carbone (NWA 752 et Dhofar 1222) auraient quant à elles pu être situées loin de l'impact du corps apportant la MOI et n'auraient ainsi pas reçu d'apport de carbone. Ce modèle est conforté par l'étude de nos analogues expérimentaux. Des « pyrocarbones » mésoporeux turbostratiques auraient pu ainsi être formés par carbonisation à basse température (vers 650°C) de ces effluents. Dans Acapulco, les températures sont suffisamment élevées pour favoriser l'inter-diffusion du fer et du carbone, et permettre la graphitisation catalytique des cokes, alors que dans Lodran, les produits secondaires migrés sont seulement carbonisés car la température est trop basse pour produire du graphite.

Conclusion et Perspectives

Conclusion et Perspectives

1. CONCLUSION

Cette thèse est focalisée sur la contribution de l'organisation multi-échelles et de la composition isotopique des carbones des acapulcoïtes – lodranites, pour mieux comprendre l'histoire de leur corps-parent.

En effet, plusieurs études réalisées sur les silicates et le métal avaient montré (1) que les acapulcoïtes – lodranites proviennent du même corps-parent, (2) que ce corps-parent a été soumis à un métamorphisme thermique visible et à un début de différenciation (Lodran étant supposé avoir été plus chauffée qu'Acapulco), (3) des observations minéralogiques ont montré que le corps-parent a subi une importante collision avec un autre corps. Les études précédentes effectuées par microscopie optique des carbones présents dans ces météorites ont montré qu'ils étaient associés aux phases métalliques. Une première étude Raman de ces carbones a suggéré un fort degré de graphitisation pour les carbones d'Acapulco (malgré un possible artefact dû au polissage des sections). Cependant, aucun spectre n'avait été enregistré pour Lodran. Les premières études SIMS ont donné des informations préliminaires intéressantes, suggérant différentes sources possibles de matières organiques qui auraient formé les carbones de ces météorites ; des liens entre les différentes morphologies de carbone et leurs compositions isotopiques avaient été suggérés

De notre point de vue, ces études sur les carbones d'Acapulco et de Lodran méritent d'être développées pour obtenir des informations nouvelles et complémentaires sur l'organisation multi-échelle des carbones et la composition isotopique des acapulcoïtes – lodranites, afin de mieux contraindre l'histoire de leur corps-parent et de proposer un scénario plausible.

Notre travail repose sur le couplage (1) de deux disciplines la Cosmochimie et la Science des carbones, (2) de deux approches naturaliste (étude de météorites) et expérimentale (élaboration d'analogues), et (3) de plusieurs méthodes de caractérisation des carbones (Raman, MET, SIMS).

Pour cela, la météorite Lodran a été comparée dans un premier temps à celle d'Acapulco puis à une suite d'acapulcoïte – lodranite présentant un degré croissant de cristallisation et enfin à des analogues expérimentaux.

Nous avons choisi de combiner la microspectrométrie Raman et la microscopie électronique en transmission afin d'estimer un degré d'évolution structurale par deux méthodes reposant sur des principes physiques différents (spectroscopie vibrationnelle et diffraction des électrons respectivement). Alors que seule la diffraction (électronique ou des rayons X) permet d'évaluer le

vrai degré de graphitisation, c'est-à-dire la probabilité de trouver deux plans successifs de graphène empilés suivant l'ordre AB du graphite, la microspectrométrie Raman permet accéder à la croissance des feuillets de graphène (corrélée à la décroissance des bandes de défauts) tandis que le mode haute résolution de la MET permet d'imager directement le profil des plans poly-aromatiques (graphène). La MET permet non seulement de "voir" la structure, mais aussi la nanostructure, c'est-à-dire l'agencement mutuel des plans de graphène. Cette organisation des carbones des échelles nanométriques à micrométriques est un paramètre essentiel puisqu'il peut permettre de remonter à leurs conditions de formation (température, pression, nature du précurseur) et de prévoir leurs propriétés notamment leur graphitisabilité. C'est la première fois, à notre connaissance, que cette approche nanostructurale est utilisée pour étudier les carbones des acapulcoïtes – lodranites, et plus particulièrement ceux d'Acapulco et Lodran. Quant à la mesure de la composition isotopique, elle permet de remonter à des sources possibles de matière organique et de préciser des processus d'évolution. Une des originalités de notre approche, c'est de coupler SIMS, Raman et MET, et d'appliquer un tel couplage aux carbones des météorites A-L. Pour ce faire, nous avons développé une méthodologie originale : les observations MET ont été réalisées exactement au même endroit que les analyses Raman et SIMS, grâce à des sections FIB réalisées sur des aires reconnues comme spécialement intéressantes par les deux autres techniques.

Nous avons remarqué que les carbones étaient systématiquement inclus dans les phases métalliques (FeNi). Certaines morphologies de carbone comme les « rosettes » sont similaires à ceux généralement observés dans les fontes grises. Ceci suggère fortement que ces carbones semblables au graphite peuvent être formés par des interactions entre du métal et de la matière organique, comme c'est le cas entre le fer et le coke dans les hauts-fourneaux. C'est la raison pour laquelle nous avons systématiquement combiné observation « naturaliste » de météorites avec des analogues expérimentaux. Ces derniers ont été réalisés en chauffant un mélange de coke de saccharose (un analogue chimique et structural de la matière organique chondritique) et de fer dans une gamme de température (650 à 1600°C) reconnue pour la différenciation du corps parent des A-L. Cette démarche associant approche naturaliste et approche expérimentale est une seconde originalité de ce travail.

La comparaison systématique des données de microspectrométrie Raman, des images de MET et des analyses isotopiques de SIMS des météorites d'une part et des analogues expérimentaux d'autre part nous permet d'avoir des résultats nouveaux et significatifs. La MET a montré qu'Acapulco contient du vrai graphite (cristallographiquement parlant), parmi plusieurs phases carbonées moins graphitisées. Au contraire, les carbones de Lodran -qui est reconnue comme ayant

été plus chauffée au cours du métamorphisme et du début de différenciation- ne sont absolument pas graphitisés et sont des carbones mésoporeux et turbostratiques. Nous avons démontré que le graphite d'Acapulco s'est formé par interaction entre le fer et le carbone désordonné, de façon très similaire à la graphitisation "catalytique" du coke de saccharose en présence de fer. L'absence de graphite dans un environnement riche en fer et chaud est paradoxale. Ceci peut-être expliqué par un approvisionnement tardif de Lodran par une matière organique non graphitisée, se produisant après le pic de température de Lodran, c'est-à-dire après l'épisode de différenciation partielle.

En effet, la comparaison avec nos analogues expérimentaux (résultant d'une graphitisation "catalytique" partielle ou totale) avec les carbones plus ou moins graphitisés des météorites de la famille des A-L indique que les carbones d'Acapulco ont subi une carbonisation et un degré significatif de graphitisation catalysée par le métal FeNi, tandis que ceux de Lodran ont échappé à cette graphitisation catalytique malgré leur inclusion dans le métal et des températures de métamorphisme plus hautes. Nous avons interprété ce paradoxe apparent comme étant le résultat de l'introduction tardive du précurseur carboné, probablement par un impact, après un refroidissement du corps-parent. L'impact s'accompagnant d'une élévation de température, la matière carbonée est alors carbonisée (avec formation d'un résidu solide) et d'effluents hydrocarbonés. Ces effluents pourront être carbonisés à leur tour et donner de nouveaux carbonisats, analogues à des pyrocarbones synthétiques. Ils pourront aussi migrer en utilisant des fractures, des joints de grains, *etc* et se condenser pour remplir des veines, d'une façon analogue à la migration des hydrocarbures et la formation de bitumes terrestres. Si la température des roches qui les ont piégés sont suffisantes ($> 400-500^{\circ}\text{C}$), ils seront carbonisés pour donner des "pyrobitumes" et de nouveaux effluents. Toutes ces matières carbonées (carbonisats, "bitumes", "pyrobitumes"), mises en contact avec du fer, et à condition que la température soit suffisamment élevée (de l'ordre de 900°C d'après nos analogues expérimentaux), vont pouvoir se transformer en graphite. Si cette température est trop faible, les carbones resteront turbostratiques. Les carbones d'Acapulco pourraient donc résulter de la graphitisation plus ou moins complète des carbonisats (résidus de la carbonisation "primaire" de la MOI et "pyrocarbones" issus de la carbonisation secondaire sur place des effluents). Les carbones de Lodran, au contraire, seraient seulement des pyrobitumes résultant de la carbonisation secondaire des effluents ayant pu migrer au sein de veines à partir de la région d'impact vers la zone de Lodran. La composition isotopique en C et N des carbones indiquent que le précurseur de ces carbones était probablement la matière organique insoluble d'une CI-CM. La gamme de $\delta^{13}\text{C}$ observée résulte du fractionnement isotopique pendant la libération d'effluents d'hydrocarbures légers, principalement le méthane, associée à la carbonisation de la MOI et pendant la carbonisation ultérieure de ses effluents; elle peut être reproduite par deux distillations de Rayleigh successives. *Les compositions*

isotopiques dans les effluents peuvent être expliquées par la spéciation de l'azote dans la MOI initiale. La présence d'azote "lourd" (avec un $\delta^{15}\text{N} > 900 \text{ ‰}$) est attribuée aux fonctions nitriles qui sont particulièrement labiles thermiquement. En revanche, les compositions isotopiques légères peuvent être expliquées par la persistance d'azote réfractaire issus de pyrroles (hétérocycles azotés) pouvant persister au cours de la carbonisation et même de la graphitisation; ceci nous a permis d'évaluer le $\delta^{15}\text{N}$ de ces pyrroles à $\sim -130 \text{ ‰}$. Malgré une intense modification structurale au cours du métamorphisme et d'un début de différenciation, il est remarquable que ces carbones aient pu conserver des signatures pré-accrétionnelles de la matière organique primitive.

La comparaison des températures atteintes dans Acapulco ($\sim 1000^\circ\text{C}$) et dans Lodran ($600\text{--}700^\circ\text{C}$) avec d'autres indicateurs thermiques et chronologiques suggère que la MOI des CI-CM a été probablement introduite dans le planétésimal parent des A-L pendant l'impact qui a abouti à sa fragmentation, environ 10 Ma après la formation du système solaire. Ce modèle explique beaucoup de caractéristiques énigmatiques des acapulcoïtes et des lodranites comme leur teneur élevée en gaz nobles. De plus, il est conforme à une origine du corps parent fortement réduit des A-L par une accrétion précoce de matière dépourvue de matières volatiles dans le système solaire interne suivi par une différenciation rapide. Il est aussi en accord avec un contexte de système solaire précoce avec des nombreux impacts géants ayant significativement affecté la géophysique et la géochimie de la formation planétaire.

2. PERSPECTIVES

Ce travail relevait du couplage de deux disciplines la Cosmochimie et de la Science des carbones et de deux approches -naturaliste (étude de météorites) et expérimentale (élaboration d'analogues)- d'une part, de plusieurs méthodes de caractérisation des carbones (Raman, MET, SIMS). Pour chacun de ces domaines, ce travail me semble ouvrir des perspectives.

- En ce qui concerne la cosmochimie et la SIMS

Pour poursuivre cette étude, l'analyse isotopique en carbone et azote du métal de ces A-L par SIMS ainsi que la mesure des concentrations de carbone du métal par microsonde nucléaire apporterait des contraintes supplémentaires sur notre modèle du corps-parent des acapulcoïtes – lodranites (présence ou non de carbone dissous dans le métal) et permettrait de mieux comprendre le mécanisme de graphitisation "catalytique" à l'échelle atomique.

Pour compléter l'étude complète des A-L, la *mesure de la composition isotopique en hydrogène* des différentes phases (carbone, silicate et métal) ainsi qu'une étude des acapulcoïtes les plus primitives et en particulier des reliques de chondres est nécessaire et fournirait des données complémentaires sur ces météorites peu étudiées en comparaison des chondrites.

Cette approche de la contribution de l'organisation multi-échelle des carbonés pourrait être étendue à d'autres familles de météorites comme les chondrites à enstatite par exemple. En effet, les chondrites à enstatite sont des météorites riches en carbone qui présentent différentes formes de carbone (rosettes, baguettes de graphite) (Piani *et al.*, 2012 ; Remusat *et al.*, 2012). Il serait intéressant de faire le même type d'étude sur une série pétrologique pour suivre l'évolution du carbone au cours du métamorphisme. Cette approche pourrait aussi être réalisée sur les autres achondrites primitives (les winonaites), et les achondrites contenant du carbone comme les brachinites ou les ureilites par exemple.

- En ce qui concerne la science des carbonés

Pour mieux comprendre les phénomènes de carbonisation et de la graphitisation des carbonés inclus dans le métal, la réalisation d'analogues expérimentaux supplémentaires a été nécessaire et s'est révélée fructueuse. Cependant, elle peut être améliorée en effectuant des chauffés à des températures intermédiaires, proches de l'eutectique, vers 1100°C, afin de mieux comprendre les réactions mises en jeu ; en faisant varier la durée de chauffe à cette température pour évaluer l'effet du temps de résidence comme pour nos expériences à 900°C ; et en regardant l'effet de la composition chimique du métal.

Pour se rapprocher du métal "réel" des météorites, l'ajout de nickel ou de soufre au mélange utilisé permettrait de comprendre si leur présence joue un rôle dans ces mécanismes de carbonisation / graphitisation. *A priori*, l'introduction de ces éléments abaisse la température de l'eutectique et pourrait permettre une graphitisation à température un peu plus basse, mais l'ampleur de ces variations n'est pas connue.

Par ailleurs, des expériences de décomposition thermique de carbures de fer seraient intéressantes pour mieux comprendre le mécanisme de formation de graphite (ou d'autres phases carbonées) à partir de la décomposition de carbures.

La distinction par Raman des phénomènes de carbonisation et de graphitisation nous semble une avancée particulièrement prometteuse; elle devrait être poursuivie et précisée. Les paramètres Raman les plus pertinents (largeur de la bande D ou de la bande G, position de G) devront être

confirmés en étudiant le rôle éventuel du mode de décomposition des spectres. Ces paramètres devront être testés aussi bien sur des carbones naturels que sur des carbones synthétiques afin de valider leur utilisation. Une application directe de ces paramètres serait de voir si, comme nous l'avons vu dans la discussion générale, l'évolution des météorites de type CV3 relève uniquement de la carbonisation.

Bibliographie

Bibliographie

Acheson E.G. (1896) U.S. Patent Numbers 568, 323.

Akeson R. (2011) Watery disks, *Science* 334, 316-317.

Albert P. (1961) Sur le dosage chimique de graphite en présence de carbone non-graphite. *comptes rendus hebdomadaire des séances de l'Académie des Sciences*, vol. **253**, iss. 22, pp. 2535-&.

Aléon J., Chaussidon M., Marty B., Schutz L., Jaenicke R. (2002) Oxygen isotopes in single micrometer-sized quartz grains: tracing the source of Saharan dust over long-distance atmospheric transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **66**, iss. 19, p. 3351-3365.

Aléon J., Robert F., Chaussidon M., Marty B. (2003) Nitrogen isotopic composition of macromolecular organic matter in interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **67**, iss. 19, p. 3773-3783.

Aléon J. (2010) Multiple Origins of Nitrogen Isotopic Anomalies in Meteorites and Comets. *The Astrophysical Journal*, Volume **722**, Issue 2, pp. 1342-1351.

Alexander, C., Arden, J., Ash, R., and Pillinger, C. (1990). Presolar components in the ordinary chondrites. *Meteoritics and Planetary Science* **33**, 603–622.

Alexander C.M.O.D., Russell S.S., Arden J.W., Ash R.D., Grady M.M., Pillinger C.T. (1998) The origin of chondritic macromolecular organic matter: a carbon and nitrogen isotope study. *Meteorit. Planet. Sci.*, Vol. **33**, No. 4, p. 603 - 622

Alexander C.M.O.D., Fogel M., Yabuta H., Cody G.D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume **71**, Issue 17, p. 4380-4403.

Alexander C.M.O.D., Newsome S.D., Fogel M.L., Nittler L.R., Busemann H., Cody G.D. (2010) Deuterium enrichments in chondritic macromolecular material—Implications for the origin and evolution of organics, water and asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **74**, iss. 15, p. 4417-4437.

Amelin Y., Krot A.N., Hutcheon I.D., Ulyanov A.A. (2002) Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminium-rich inclusions. *Science* **297**, 1678-1683.

Amelin Y., Wadhwa M., Lugmair G.W. (2006) Pb-isotopic dating of meteorites using ²⁰²Pb-²⁰⁵Pb double spike: comparison with other high-resolution chronometers. *LPSC XXXVII*, #1970.

Ammar M. R., Charon, E., Rouzaud, J.N., Aléon, J., Guimbretière G., Simon P. (2011) On a Reliable Structural Characterization of Polished Carbons in Meteorites by Raman Microspectroscopy. *Spectroscopy Letters*, vol. **44**, issue 7-8, pp. 535-538.

Ammar M.R., Rouzaud J.N. (2012) How to obtain a reliable structural characterization of polished graphitized carbons by Raman microspectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. **43**, issue 2, pp. 207-211.

- Anders E., Zinner E. (1993). Interstellar grains in primitive meteorites: diamond, silicon carbide and graphite. *Meteoritics*, **28**, p.490–514.
- Andresen B., Throndsen T., Råheim A., and Bolstad J. (1995) A comparison of pyrolysis products with models for natural gas generation. *Chem. Geol.* **126**, 261-280.
- Asphaug E. (2006) Adventures in Near-Earth Object Exploration. *Science* **312**, Issue 5778, pp. 1328-1329.
- Baraniecki C., Pinchbeck P.H., Pickerin F.B. (1969) Some aspects of graphitization induced by iron and ferro-silicon additions. *Carbon*, Vol. **7**, Issue 2, Pages 213-&.
- Bascou J., Dobrica E., Maurice C., Moine B., Toplis M.J. (2008) Texture Analysis in Acapulco and Lodran Achondrites. **39th Lunar and Planetary Science Conference**, LPI Contribution No. 1391, p.1317.
- Becker L., Bada J.L. (1994) Fullerenes in Allende meteorite. *Nature*, Volume **372**, Issue 6506, pp. 507.
- Becker L., Bunch T.E. (1997) Fullerenes, fulleranes and PAHs in the Allende meteorite. *Meteoritics*, vol. **32**, pages 479-487.
- Benedix G. K., McCoy T. J., Keil K., Bogard D. D., Garrison D. H. (1998) A petrologic and isotopic study of winonaite: evidence for early partial melting, brecciation, and metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2535–2553.
- Benedix G. K., McCoy T. J., Keil K., and Love S. G. (2000) A petrologic study of the IAB iron meteorites: constraints on the formation of the IAB-winonaite parent body. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 1127–1141.
- Beny-Bassez, C. and Rouzaud, J. (1985). Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectrometry. *Scanning Electron Microscopy*, **I**, p.119–132.
- Bernard S., Beyssac O., Benzerara K., Findling N., Tzvetkov G., Brown Jr. G.E. (2010) XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis. *Carbon*, Volume **48**, Issue 9, Pages 2506-2516.
- Bernier P., Lefrant S. (1997) Le carbone dans tous ses états. *Gordon and Breach Science Publishers*.
- Berzelius J.J. (1834) Ueber Meteorsteine. *Annalen der Physik*, vol. **109**, Issue 8, pp.113-148.
- Beyssac O., Goffé B., Chopin C. and Rouzaud J. N. (2002) Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *J. metamorphic Geol.* **20**, 859–871.
- Beyssac O., Rouzaud J. N., Goffé B., Brunet F., Chopin C. (2002) Graphitization in a highpressure, low-temperature metamorphic gradient: a raman microspectroscopy and HRTEM study. *Contrib mineral petrol* **143**, 19.

- Beyssac O., Brunet F., Petit J.P., Goffé B., Rouzaud J. N. (2003) Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature. *Eur. J. Mineral.* **15**, 937.
- Bhargava S., Bist H.D., Sahli S., Aslam M., Tripathi H.B. (1995) Diamond polytypes in the chemical vapor deposited diamond films. *Applied Physics Letters*, Volume **67**, Issue 12, pp.1706-1708.
- Bild R.W., Wasson J.T. (1977) Netschaëvo: a new class of chondritic meteorite. *Science* **197**, 58–62.
- Binet L., Gourier D., Derenne S., Robert F. (2002) Heterogeneous distribution of paramagnetic radicals in insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, pp.4177–4186.
- Birck J.L., Allegre C.J. (1985) Evidence for the presence of Mn-53 in the early solar system. *Geophysical Research Letters*, vol. **12**, Nov. 1985, p. 745-748.
- Bird J.M., Goodrich C.A., Weathers M.S. (1981) Petrogenesis of Uvifaq iron, Disko Island, Greenland. *Journal of Geophysical Research*, **86** (B12), 11787-11805.
- Bizzarro M., Baker J. A., Haack H., Lundgaard K. L. (2005) Rapid Timescales for Accretion and Melting of Differentiated Planetesimals Inferred from ^{26}Al - ^{26}Mg Chronometry. *Astrophys. J.*, **632**, L41–L44.
- Blanche C., Dumas D. et Rouzaud J. N. (1995). The microtexture of anthracites: a key to understand their graphitizability. *Coal Science and technology* **24**(1), 43-46.
- Blanche C. and Rouzaud J. N. (1995) Possible role of Iron in graphite formation. *Abstracts Carbon 1995. 22nd Biennial Conference on Carbon*, San Diego, American Carbon Society, 696-697.
- Blanche C. (1996) Evolution structurale et microtexturale de matériaux carbonés à haute température, thèse soutenue le 30 janvier 1996. Bourse du GS "Pyrolyse du Charbon".
- Boato G. (1954) The isotopic composition of hydrogen and carbon in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **6**, p. 209-220.
- Bockelée-Morvan D., Biver N., Jehin E., Cochran A.L., Wiesemeyer H., Manfroid J., Hutsemékers D., Arpigny C., Boissier J., Cochran W., Colom P., Crovisier J., Milutinovic N., Moreno R., Prochaska J.X., Ramirez I., Schulz R., Zucconi J.M. (2008) Large Excess of Heavy Nitrogen in Both Hydrogen Cyanide and Cyanogen from Comet 17P/Holmes. *The Astrophysical Journal*, Volume 679, Issue 1, pp. L49-L52.
- Bogard D.D., Garrison D.H., McCoy T.J. (2000) Chronology and petrology of silicates from IIE iron meteorites: evidence of a complex parent body evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2133–2154.
- Bonal L., Quirico E., Bourot-Denise M., Montagnac G. (2006) Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1849–1863.

- Bonal L., Bourot-Denise M., Quirico E., Montagnac G., Lewin E. (2007) Organic matter and metamorphic history of CO chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1605–1623.
- Bonijoly M., Oberlin A. (1982) Possible mechanism for natural graphite formation. *International Journal of Coal Geology*, **1** (4), 283-312.
- Bonnamy S., A. Oberlin, F. Behar (1987) Geochemical study of a series of biodegraded oils: Microtexture and structure of their coked asphaltenes *Organic Geochemistry*, Volume 11, Issue 1, 1987, Pages 1-13
- Boulmier J.L., Oberlin A., Rouzaud J.N., Villey M. (1982). Natural organic matters and carbonaceous materials : a preferential field of application for Transmission Electron Microscopy. *In : Scanning Electron Microscopy*, SEM Inc., A.M.F. O'Hare (Chicago), 1523-1538.
- Bourrat X., Oberlin A., Escalier J.C. (1986) Microtexture and structure of semi-cokes and cokes. *Fuel*, Vol. **65**, Issue 11, pp.1490-1500.
- Bouvier A., Blichert-Toft, J., Moynier F., Vervoort J.D., Albarède F. (2007) Pb Pb dating constraints on the accretion and cooling history of chondrites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **71**, Issue 6, p. 1583-1604.
- Bouvier A., Wadhwa M., Janney P. (2008) ^{26}Al - ^{26}Mg and ^{207}Pb - ^{206}Pb Systematics in an Allende Inclusion, *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, Vol. **43**, A28, #5299.
- Brearley A. J. (1990) Carbon-rich aggregates in type 3 ordinary chondrites: Characterization, origins, and thermal history. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 831–850.
- Brearley J. A. (1999) Origin of graphitic carbon and pentlandite in matrix olivines in the Allende meteorite. *Science*, **285**, 1380.
- Brearley J. A., Abreu N. M. (2001) Mineralogy and distribution of carbon in the matrix and fine grained rims of vigarano: TEM and EFTEM observations. *Meteoritical society meeting* **64**, abst 5028.
- Brearley J. A. (2002) Heterogeneous distribution of carbonaceous material in Murchison matrix: in situ observations using energy filtered transmission electron microscopy. *Lunar and planetary science conference* **33**, abst 1388.
- Brearley J. A. (2008) Amorphous carbon-rich grains in the matrices of the primitive carbonaceous chondrites, ALH 77307 and ACFER 094. *Lunar and planetary science conference* **39**, abst 1494.
- Brennecka G.A., Weyer S., Wadhwa M., Janney P.E., Zipfel J., Anbar A.D. (2010) $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Variations in Meteorites: Extant ^{247}Cm and Implications for Pb-Pb Dating, *Science*, Vol. **327**, Issue 5964, pp. 449.
- Bustin R.M., Rouzaud J.N., Ross J.V. (1995) Natural graphitization of anthracites: experimental considerations. *Carbon* **33**, 679-692.
- Bustin R.M., Ross J.V., Rouzaud J.N. (1995) Mechanisms of graphite formation from kerogen : experimental evidence. *International Journal of Coal Geology* **28**, 1-36.

- Bunch T.E., Keil K., Olsen E. (1970) Mineralogy and petrology of silicate inclusions in iron meteorites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **25**, 297–240.
- Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R. (1992) Fullerenes from the geological environment. *Science*, vol. **257**, no. 5067, p. 215-217.
- Buseck P. R., Devouard B., Hua X. (1997) Comparison of the mineralogy of fine-grained rims and adjacent matrix in CM2 chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.*, Vol. **32**, No. 4, Suppl., p. A24 - A25.
- Busemann H., Eugster O. (2002) The trapped noble gas component in achondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **37**, no. 12, pp. 1865-1891.
- Busemann, H., Young, A., Alexander, C., Hope, P., Mukhopadhyay, S., and Nittler, L. (2006). Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites. *Science*, **312**, pp.727–730.
- Cami J., Bernard-Salas J., Peeters E., Malek S.E. (2010) Detection of C₆₀ and C₇₀ in a Young Planetary Nebula. *Science*, Volume **329**, Issue 5996, pp. 1180.
- Cançado L., Pimenta M., Saito R., Jorio A., Ladeira L., Grueneis A., Souza-Filho A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. (2002). Stokes and Anti-Stokes double resonance Raman scattering in two dimensional graphite. *Phys. Rev. B*, **66** :035415 :1–5.
- Carlson R.W., Langmuir G.W. (2000) Timescales of planetesimal formation and differentiation based on extinct and extant radioisotopes, in *Origin of the Earth and Moon*, eds. R. M. Canup & K. Righter, pp. 25–44, University of Arizona Press, Tucson.
- Cartigny P, Boyd SR, Harris JW, Javoy M (1997) Nitrogen isotopes in peridotitic diamonds from Fuxian, China: the mantle signature. *Terra Nova* **9**, 175–179.
- Cartigny P. (2005) Stable isotopes and the origin of diamond. *Elements* **1**, 79–84.
- Casanova I., Graf T., Marti K. (1995) Discovery of an unmelted H-chondrite inclusion in an iron meteorite, *Science* **268**, 540–542.
- Chambers J.E. (2004) Planetary accretion in the inner Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, **223**, 241–252.
- Charon E., Aléon J. et Rouzaud J. N. (in prep.) Geochemistry and nanostructures of carbons in Acapulco and Lodran. *Geochemica et Cosmochemica Acta*.
- Charon E., Rouzaud J. N., Aléon J. (in prep.) Graphitization at low temperatures (<1600°C) in presence of iron – Planetological implications. *Carbon*.
- Chaussidon M., Robert F., McKeegan K.D. (2006) Li and B isotopic variations in an Allende CAI: Evidence for the in situ decay of short-lived ¹⁰Be and for the possible presence of the short-lived nuclide ⁷Be in the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume **70**, Issue 1, p. 224-245.

- Cherniak D.J., Lanford W.A., Ryerson F.J. (1991) Lead diffusion in apatite and zircon using ion implantation and Rutherford Backscattering techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **55**, Issue 6, pp.1663-1673.
- Chmeleff J. von Blanckenburg F. Kossert K. Jakob D. (2010) Determination of the ^{10}Be half-life by multicollector ICP-MS and liquid scintillation counting. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, Volume **268**, Issue 2, p. 192-199.
- Choi B.-G., Ouyang X., and Wasson J. T. (1995) Classification and origin of IAB and IIICD iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 593–612.
- Clayton R. N. (1993) Oxygen-isotopes in meteorites. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **21**, 115–149.
- Clayton R.N., Mayeda T.K. (1996) Oxygen-isotope studies of achondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1999–2018.
- Clayton R.N., Mayeda T.K. (1999) Links Among CI and CM Chondrites, *LPSC XXX*, #1795.
- Clayton R.N. (2003) Oxygen Isotopes in Meteorites, *Treatise on Geochemistry*, Vol. **1**. Editor: Andrew M. Davis, pp. 711. Elsevier, p.129-142.
- Crespo E., Luque F. J., Rodas M., Wada H., Gervilla F. (2006) Graphite–sulfide deposits in Ronda and Beni Bousera peridotites (Spain and Morocco) and the origin of carbon in mantle-derived rocks. *Gondwana Research* **9**, 279- 290.
- Crowther S. A., Whitby J. A., Busfield A., Holland G., Busemann H., Gilmour J.D. (2009) Collisional modification of the acapulcoite/lodranite parent body revealed by the iodine-xenon system in lodranites. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **44**, Issue 8, p.1151-1159.
- Curl R.F., Smalley R.E. (1991) Fullerenes. *Scientific American*, vol. **265**, issue 4, pp. 54-63.
- Daulton T. L., Eisenhour D. D., Bernatowicz T. J., Lewis R. S., Buseck P. R. (1996) Genesis of presolar diamonds: Comparative high resolution transmission electron microscopy study of meteoritic and terrestrial nano-diamonds. *Geochim. Cosmochim. acta*, **60**, pp.4853-4872.
- Dauphas N., Pourmand A. (2011) Hf-W-Th evidence for rapid growth of Mars and its status as a planetary embryo. *Nature*, Volume **473**, Issue 7348, pp. 489-492.
- Davis A. M., Ganapathy R., Grossman L. (1977) Pontlyfni: a differentiated meteorite related to the group IAB irons, *Earth Planet. Sci. Lett.* **35**, 19–24.
- De Fonton S., Oberlin A., Inagaki M. (1980) Characterization by electron microscopy of carbon phases (intermediate turbostratic phase and graphite) in hard carbons when heat-treated under pressure. *J. material Sci.*, **15**, pp.909-917.
- Delhaes P. (2002) Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials, *Carbon*, Vol **40**, Issue 5, April 2002, Pages 641-657.
- Delhaes P. (2009) Solides et matériaux carbonés 1 : phases carbonées et analogues, ed. Lavoisier.

Delsanti A., Jewitt D. (2006), The Solar System beyond the Planets, in: P. Blondel, J.W. Mason (Eds), Solar System Update, Springer-Verlag, pp. 329.

Derenne S., Rouzaud J.N., Clinard C., Robert F. (2005) Size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures : a high-resolution transmission electron microscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** :3911–3918.

Derenne S., Robert F. (2010) Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, Volume **45**, Issue 9, pp. 1461-1475.

Dobrica E., Moine B., Poitrasson F., Toplis M.J., Bascou J. (2008) Rare Earth Element Insight into the Petrologic Evolution of the Acapulcoite-Lodranite Parent Body. **39th Lunar and Planetary Science Conference**, LPI Contribution No. 1391., p.1327

Durand B., editor (1980) Kerogen : insoluble organic matter from sedimentary rocks. editions technip.

Ehrenfreund P., Foing B.H. (2010) Fullerenes and Cosmic Carbon. *Science*, vol. **329**, issue 5996, pp. 1159-1160.

El Goresy A. (1965), Mineralbestand und Strukturen der Graphit- und Sulfideinschlüsse in Eisenmeteoriten. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **29**, 1131-1151.

El Goresy A., Zinner E., Marti K. (1995) Survival of Isotopically Heterogeneous Graphite in a Differentiated Meteorite, *Nature*, Vol.**373**, p. 496.

El Goresy A., Gillet P., Chen M., Künstler F., Graup G. and Ställe V. (2001) In situ discovery of shock-induced graphite-diamond phase transition in gneisses from the RiesCrater, Germany. *American Mineralogist* **86**, 611–621.

El Goresy A. Zinner E., Pellas P., Caillet C. (2005) A menagerie of graphite morphologies in the Acapulco meteorite with diverse carbon and nitrogen isotopic signatures: Implications for the evolution history of acapulcoite meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **69**, Issue 18, p. 4535-4556.

Elkins-Tanton L.T., Weiss B.P., Zuber M.T. (2011) Chondrites as samples of differentiated planetesimals, *Earth and Planetary Science Letters* **305**, p.1-10

Eugster O., Lorenzetti S. (2004) Evidence for a Two-Layer Structure of the Acapulcoite/Lodranite Parent Asteroid and 5 Ma CRE Age of 4 New Acapulcoites. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **39**, Supplement, abstract 5010.

Fei Y., Bertka C.M., Finger L.W. (1997) High-pressure iron-sulfur compound, Fe₃S₂, and melting relations in the Fe-FeS system, *Science*, **275**(5306), 1621–1623.

Ferrari A. C., Robertson J. (2000) Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B* **61**(20), 14095-14107.

Fischer J.E., Bernier P. (1993) Les cristaux de fullerènes. *La Recherche*, **24**, p.46.

- Fitzer E., Kochling K.H., Boehm H.P., Marsh H. (1995) recommended terminology for the description of carbon as a solid – (IUPAC recommendations). *Pure and applied chemistry*, Vol. **67**, Issue 3, pp. 473-506.
- Floss C. (2000) Complexities on the acapulcoite–lodranite parent body: evidence from trace element distributions in silicate minerals, *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 1073–1085.
- Fortin F., Rouzaud J.N. (1994) Different mechanisms of coke microtexture formation during coking coal carbonization, *Fuel*, **73**, 795-809.
- Franklin R.E. (1950) The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon. *Acta crystallographica*, vol. **3**, issue 2, p. 107-121.
- Franklin R.E. (1956) Homogeneous and heterogeneous graphitization of carbon. *Nature*, Volume **177**, Issue 4501, pp. 238-239.
- Frick M. G., Vasyanina D. I., Karaseva T. V., Kuznetsova O. V., and Gorbachev V. I. (2010) Carbon isotope characteristics of organic matter and bitumoids from deep-seated rocks. *Geochemistry International* **48**, 226-237.
- Fron del C., Marvin U. B. (1967) Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond. *Nature* **214**, 587-589.
- Fukuoka T., Schmitt R.A. (1978) Chemical compositions of silicate inclusions in IAB iron meteorites, *Lunar Planet. Sci.* **IX**, Houston, pp. 359–361.
- Galimov EM (1991) Isotopic fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation. *Geochim Cosmochim Acta* **55**, 1697–1708.
- Gardinier A., Derenne S., Behar F., Largeau C., Maquet J. (2000). Solid state CP/MAS ¹³C NMR of insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites : quantitative study. *Earth and Planetary Science Letters*, **184**, pp.9–21.
- Garvie A.J.L., Buseck P.R. (2006) Carbonaceous materials in the acid residue from the Orgueil carbonaceous chondrite meteorite. *Meteoritics and planetary science*, vol **41**(4), 633.
- Gomes R., Levison H.F., Tsiganis K., Morbidelli A. (2005) Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature*, Volume **435**, Issue 7041, pp. 466-469.
- Göpel C., Manhès G. (2010) The thermal history of the Acapulco meteorite and its parent body deduced from U/Pb systematics in mineral separates and bulk rock fragments. *Comptes Rendus Geoscience*, vol. **342**, iss. 1, p. 53-59.
- Grady M.M., Wright I.P., Carr L.P., Pillinger C.T. (1986) Compositional differences in enstatite chondrites based on carbon and nitrogen stable isotope measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **50**, p. 2799-2813.
- Grady M.M., Pillinger C.T. (1990) ALH 85085 - Nitrogen isotope analysis of a highly unusual primitive chondrite. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. **97**, no. 1-2, p. 29-40.

- Grady M.M., Franchi I.A., Pillinger C.T. (1993) Carbon and Nitrogen Chemistry of Lodranites: Relationship to Acapulco? *Meteoritics*, vol. **28**, no. 3, volume 28, page 355.
- Halbout J., Mayeda T. K., and Clayton R. N. (1986), Carbon isotopes and light element abundances in carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **80**, 1–18.
- Hanon P., Robert F., Chaussidon M. (1998) High Carbon Concentrations in Meteoritic Chondrules: A Record of Metal-Silicate Differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **62**, p. 903-913.
- Harris P.J.F., Vis R.D., Heymann D. (2000) Fullerene-like carbon nanostructures in the Allende meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume **183**, Issue 3-4, p. 355-359.
- Hayatsu R., Matsuoka S., Scott R. G., Studier M. H., and Anders E. (1977) Origin of organic matter in the early solar system: VII. The organic polymer in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 1325–1339.
- Hayatsu R. and Anders E. (1981) Organic compounds in meteorites and their origins. *Top. Curr. Chem.* **99**, 1–37.
- Hayes JM (2001) Fractionation of carbon and hydrogen isotopes in biosynthetic processes. In: JW Valley, DR Cole (eds.) *Stable isotope geochemistry. Rev Miner Geochem* **43**, 225–277.
- Hewins R. H. (1984) The case for a melt matrix in plagioclase-POIK mesosiderites. *Proc. 15th Lunar Planet. Sci. Conf.: Part I. J. Geophys. Res.* **89**, C289–C297.
- Hewins R. H. (1988) Petrology and pairing of mesosiderites from Victoria Land, Antarctica. *Meteoritics* **23**, 123–129.
- Hirsch P.B. (1954) X-Ray Scattering from Coals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Volume **226**, Issue 1165, pp. 143-169.
- Hoefs J. (2009) Stable isotope geochemistry, sixth editions. *Springer*, 285 pages.
- Hubner P., Schlosser H., Pusch G., Biermann H. (2007) Load history effects in ductile cast iron for wind turbine components. *International Journal of Fatigue* **29**, p.1788–1796.
- Huo J., Songa, H., Chen X., Zhao S., Xu C. (2007) Structural transformation of carbonencapsulated iron nanoparticles during heat treatment at 1000 °C. *Materials Chemistry and Physics*, **101**, 221–227.
- Huss, G. (1990). Ubiquitous interstellar diamond and SiC in primitive chondrites : abundances reflect metamorphism, *Nature* **347**, 159–162.
- Huss, G. and Lewis, R. (1994a). Noble gases in presolar diamonds I : Three distinct components and their implications for diamond origins, *Meteoritics* **29**, 791–810.
- Huss, G. and Lewis, R. (1994b). Noble gases in presolar diamond II : component abundances reflect thermal metamorphism, *Meteoritics* **29**, 811–829.
- Hutcheon I.D., Hutchison R. (1989) Evidence from the Semarkona ordinary chondrite for Al-26

heating of small planets. *Nature*, vol. **337**, Jan. 19, 1989, p. 238-241.

Iben I., Jr. and Renzini A. (1983) Asymptotic giant branch evolution and beyond. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **21**, 271–342.

Jacobsen B., Yin Q.Z., Moynier F., Amelin Y., Krot A.N., Nagashima K., Hutcheon I.D., Palme H. (2008) ^{26}Al ^{26}Mg and ^{207}Pb ^{206}Pb systematics of Allende CAIs: Canonical solar initial $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ratio reinstated. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume **272**, Issue 1-2, p. 353-364.

Jault J. (2010) Fontes à graphite sphéroïdal - Propriétés d'utilisation. Techniques de l'ingénieur, Référence M4610.

Javoy M, Pineau F, Delorme H (1986) Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chem Geol* **57**. 41–62.

Jeffery P.M., Reynolds J.H. (1961) Origin of excess W_{129} in stone meteorite. *J. Geophys. Res.* **66**, 3582-3583.

Jehlička J., Rouzaud J.N. (1990). Organic Geochemistry of Precambrian shales and schists (Bohemian Massif, Central Europe). *Organic Geochemistry*, **16**, 865-872.

Jehlička J., Rouzaud J.N. (1992). Glass-like carbon : new type of natural carbonaceous matter from precambrian rocks, *Carbon*, **30**, 1133-1134.

Jehlička J., Svatoš A., Frank O., Uhlík F. (2003), Evidence for fullerenes in solid bitumen from pillow lavas of Proterozoic age from Mítov (Bohemian Massif, Czech Republic), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume **67**, Issue 8, Pages 1495-1506

Jehlička J., Frank O., Pokorný J., Rouzaud J.N. (2005), Evaluation of Raman spectroscopy to detect fullerenes in geological materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume **61**, Issue 10, Pages 2364-2367

Jehlička J., Frank O., Hamplová V., Pokorná Z., Juha L., Boháček Z., Weishauptová Z. (2005), Low extraction recovery of fullerene from carbonaceous geological materials spiked with C_{60} . *Carbon*, Volume **43**, Issue 9, Pages 1909-1917

Kallemeyn G.W., Wasson J.T. (1985) The compositional classification of chondrites. IV - Ungrouped chondritic meteorites and clasts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **49**, p. 261-270.

Kallenbach R., Benz W., Lugmair G.W. (2000) From Dust to Terrestrial Planets Introduction. *Space Science Reviews*, v. **92**, Issue 1/2, p. 1-10.

Kallenbach R., Robert F., Geiss J., Herbst E., Lammer H. Marty B., Millar T.J., Ott U., Pepin R.O. (2003) Sun and Protosolar Nebula - Working Group Report. *Space Science Reviews*, vol. **106**, Issue 1, p. 319-376.

Keil K. (1968) Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. *J. Geophys. Res.* **73**, 6945–6976.

- Kelly W.R., Wassenburg G.J. (1978) Evidence for the existence of ^{107}Pd in the Early solar system. *Geophysical Research Letters* **5**, 1079-1082.
- Kerridge J. (1983) Isotopic composition of carbonaceous chondrite kerogen: evidence for an interstellar origin of the organic matter in meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **64**, pp.186–200.
- Kim Y., Marti K. (1992) Two Isotopic Signatures of N and Extinct ^{129}I in the Acapulco Meteorite: Implications for the Origin and History. *Meteoritics*, vol. **27**, no. 3, volume 27, page 243.
- Kim Y., Marti K. (1993) Acapulco Nitrogen Isotopic Systematics and Genetic Relationships Among Meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **28**, no. 3, page 380.
- Kim Y., Marti K. (1994) Isotopic evolution of nitrogen and trapped xenon in the Acapulco parent body. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **29**, no. 4, page 482-483.
- Kimura M., Tsuchiyama A., Fukuoka T., Iimura Y. (1992) Antarctic primitive achondrites Yamato-74025, -75300, and -75305: Their mineralogy, thermal history and the relevance to winonaite. *Sixteenth Symposium on Antarctic Meteorites. Proceedings of the NIPR Symposium*, No. **5**, p.165.
- Kirkley MB, Gurney JJ, Otter ML, Hill SJ, Daniels LR (1991) The application of C-isotope measurements to the identification of the sources of C in diamonds. *Appl Geochem* **6**, 477–494.
- Kittel C. (1970) Introduction à la physique de l'état solide, Dunod 1970.
- Kleine T., Mezger K., Palme H., Scherer E., Münker C. (2005) Early core formation in asteroids and late accretion of chondrite parent bodies: Evidence from ^{182}Hf - ^{182}W in CAIs, metal-rich chondrites, and iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume **69**, Issue 24, p. 5805-5818.
- Kleine T., Touboul M., Bourdon B., Nimmo F., Mezger K., Palme H., Jacobsen S.B., Yin Q.Z., Halliday A.N. (2009) Hf–W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume **73**, Issue 17, Pages 5150-5188
- Kleine T., Rudge J.F. (2011) Chronometry of Meteorites and the Formation of the Earth and Moon. *Elements*, Vol. **7**, pp.41–46.
- Kokubo E., Ida S., (2000), Formation of protoplanets from planetesimals in the solar nebula. *Icarus* **143**, 15-27
- Kolodny Y., Kerridge J., Kaplan I. (1980) Deuterium in carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **46**, pp.149–158.
- Kracher A., Wasson J.T. (1982) The role of S in the evolution of the parental cores of the iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **46**, Dec. 1982, p. 2419-2426.
- Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. (1990) Solid C_{60} : a new form of carbon. *Nature*, Volume **347**, Issue 6291, pp. 354-358.
- Krot A.N., Petaev M.I., Itoh S., Fagan T.J., Yurimoto H., Russell S.S. (2003) Amoeboid olivine aggregates in carbonaceous chondrites: Records of nebular and asteroidal processes. *Geochimica et*

Cosmochimica Acta Supplement, Vol. **67**, Issue 18, p.237.

Krot A. N., Keil K., Goodrich C. A., Scott E. R. D., and Weisberg M. K. (2003) Classification of Meteorites. In *Meteorites, Comets and Planets: Treatise on Geochemistry*, Volume **1**, pp. 83-128. Elsevier-Pergamon, Oxford.

Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. (1985) C₆₀ Buckminster fullerene. *Nature* **318**, 162-163.

Kroto H.W., Jura M. (1992) Circumstellar and interstellar fullerenes and their analogues. *Astronomy and Astrophysics*, vol. **263**, no. 1-2, p. 275-280.

Lavallard J.L. (1989) Nom: carbone; prénom: 60. *Science et Avenir*, **506**, p. 56.

Lee T., Papanastassiou D.A., Wasserburg G.J. (1976) Demonstration of Mg-26 excess in Allende and evidence for Al-26. *Geophysical Research Letter*, **3**, 898-912.

Le Guillou C., Brunet F., Irifune T., Ohfuji H., Rouzaud J. N. (2007) Nanodiamond nucleation below 2273 K at 15 GPa from carbons with different structural organizations. *Carbon* **45**, 636-648.

Le Guillou C. (2009) Graphitisation et oxidation des carbones des chondrites et des ureilites : Contraintes expérimentales et observations. Thèse de l'Université Paris Sud soutenue le 6 mars 2009.

Le Guillou C., Rouzaud J.N., Remusat L., Jambon A., Bourot-Denise M. (2010) Structures, origin and evolution of various carbon phases in the ureilite Northwest Africa 4742 compared with laboratory-shocked graphite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **74**, iss. 14, p. 4167-4185.

Le Guillou C., Remusat L., Bernard S., Brearley A.J. (2011) Redistribution and Evolution of Organics During Aqueous Alteration: NanoSIMS-STXM-TEM Analyses of FIB Sections from Renazzo, Murchison and Orgueil. *42nd Lunar and Planetary Science Conference*, LPI Contribution No. **1608**, p.1996.

Le Guillou C. Rouzaud J.N. Bonal L. Quirico E., Derenne S., Remusat L. (2012) High resolution TEM of chondritic carbonaceous matter: Metamorphic evolution and heterogeneity. *Meteoritics & Planetary Science*, Volume **47**, Issue 3, pp. 345-362.

Lesoult G., Castro M., Lacaze J. (1998) Solidification of spheroidal graphite cast irons - I. Physical modelling. *Acat materialia*, vol. **46**, Issue 3, pp.983-995.

Lespade P., Aljishi R., Dresselhaus M.S. (1982) Model for Raman-scattering from incompletely graphitized carbons. *Carbon*, vol. **20**, Issue 5, pp.427-431.

Lespade P., Marchand A., Couzi M., Cruege F. (1984) Caracterisation de materiaux carbones par microspectrometrie Raman. *Carbon*, Volume **22**, Issues 4-5, 1984, Pages 375-385.

Levison H.F., Morbidelli A., Gomes R., Backman D. (2007) Planet Migration in Planetesimal Disks. *Protostars and Planets V*, B. Reipurth, D. Jewitt, and K. Keil (eds.), University of Arizona Press, Tucson, 951 pp., 2007., p.669-684.

- Lewis, R., Srinivasan, B., and Anders, E. (1975). Host phase of a strange xenon component in Allende. *Science*, **190**, p.1251–1262.
- Lewis R. S., Anders E., Wright I. P., Norris S. J., and Pillinger C. T. (1983), Isotopically anomalous nitrogen in primitive meteorites. *Nature* **305**, 767–771.
- Lewis R. S., Ming T. Wacker J. F. Anders E., Steel E. (1987) Interstellar diamonds in meteorites. *Nature* **326**(12), 160.
- Lian W., Song H., Chen X., Li L., Huo J., Zhao M., Wang G. (2008) The transformation of acetylene black into onion-like hollow carbon nanoparticles at 1000°C using an iron catalyst. *Carbon*, **46**, 525-530.
- Liu S., Loper C.R. (1991a) The formation of kish graphite. *Carbon*, Volume **29**, Issues 4–5, 1991, Pages 547-555.
- Liu S., Loper C.R. (1991b) Kish, a source of crystalline graphite. *Carbon*, Volume **29**, Issue 8, 1991, Pages 1119-1124.
- Llorca J., Casanova I. (2000) Reaction between H₂, CO, and H₂S over Fe,Ni metal in the solar nebula: Experimental evidence for the formation of sulfur-bearing organic molecules and sulfides. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **35**, no. 4, pp. 841-848.
- Lodders K. and Fegley B. (1998) The planetary scientist's companion / Katharina Lodders, Bruce Fegley. New York : Oxford University Press, QB601 .L84 1998.
- Lumpkin, G. R. (1986) High resolution electron microscopy of carbonaceous materials CI, CM, CV, and H chondrites. *Lunar Planet. Sci.* **XVII**, 502-503.
- Luque F. J., Pasteris J. D., Wopenka B., Rodas M., and Barrenechea J. F. (1998) Natural fluid deposited graphite : Mineralogical characteristics and mechanism of formation. *American Journal of sciences* **298**, 471-498.
- Manfroid J., Jehin E., Hutsemékers D., Cochran A., Zucconi J.M., Arpigny C., Schulz R., Stüwe J.A., Ilyin I. (2009) The CN isotopic ratios in comets. *Astronomy and Astrophysics*, Volume 503, Issue 2, 2009, pp.613-624.
- Margerie J.C. (1989) Propriétés des fontes grises ordinaires. *Techniques de l'ingénieur*, Référence M380.
- Marrocchi Y., Derenne S., Marty B., Robert F. (2005) Interlayer trapping of noble gases in insoluble organic matter of primitive meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 236, Issue 3-4, p. 569-578.
- Marti K., Kim Y. (2007) The Acapulco Parent Planetesimal: An Early Collisional History in the Solar System. *American Geophysical Union*, Spring Meeting 2007, abstract #P41C-06.
- Marty B, Humbert F (1997) Nitrogen and argon isotopes in oceanic basalts. *Earth Planet Sci Lett* **152**, 101–112.

- Marty B, Zimmermann L (1999) Volatiles (He, C, N, Ar) in mid-ocean ridge basalts: assesment of shallow-level fractionation and characterization of source composition. *Geochim Cosmochim Acta* **63**, 3619–3633.
- Marty B., Kelley S., Turner G. (2010) Chronology and shock history of the Bencubbin meteorite: A nitrogen, noble gas, and Ar-Ar investigation of silicates, metal and fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **74**, issue 22, p. 6636-6653.
- Marty B., Chaussidon M., Wiens R.C., Jurewicz A.J.G., Burnett D.S. (2011) A N-15-Poor Isotopic Composition for the Solar System As Shown by Genesis Solar Wind Samples. *Science*, vol. **332**, issue 6037, pp. 1533-1536.
- Masasaitis V.L. (1998) Popigai crater: origin and distribution of diamond-bearing impactites. *Meteoritics and Planetary Science* **33**, 349-359.
- McCoy T. J., Scott E. R. D., and Haack H. (1993) Genesis of the IIIAB iron meteorites: evidence from silicate-bearing inclusions. *Meteoritics* **28**, 552–560.
- McCoy T. J., Keil K., Clayton R. N., Mayeda T. K., Bogard D. D., Garrison D. H., Huss G. R., Hutcheon I. D., and Wieler R. (1996) A petrologic, chemical and isotopic study of Monument Draw and comparison with other acapulcoites: evidence for formation by incipient partial melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2681–2708.
- McCoy T. J., Keil K., Clayton R. N., Mayeda T. K., Bogard D. D., Garrison D. H., and Wieler R. (1997a) A petrologic and isotopic study of lodranites: evidence for early formation as partial melt residues from heterogeneous precursors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 623–637.
- McCoy T. J., Keil K., Muenow D. W., and Wilson L. (1997b) Partial melting and melt migration in the acapulcoite–lodranite parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 639–650.
- McCoy T.J., Carlson W.D., Nittler L.R., Stroud R.M., Bogard D.D., Garrison D.H. (2006) Graves Nunataks 95209: A snapshot of metal segregation and core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume **70**, Issue 2, p. 516-531.
- McKeegan K.D., Chaussidon M., Robert F. (2000) Incorporation of Short-Lived ^{10}Be in a Calcium-Aluminum-Rich Inclusion from the Allende Meteorite. *Science*, Volume **289**, Issue 5483, pp. 1334-1337.
- McKeegan K.D., Leshin L.A. (2001) Stable isotope variations in extraterrestrial materials. *Stable Isotope Geochemistry, Book Series: Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Vol. **43**, pp.279-318.
- McKinley S., Scott E. R. D., Taylor G. J., and Keil K. (1981) A unique type 3 chondrite containing graphite-magnetite aggregates Allan Hills A77011. *Proc. Lunar Planet. Sci.* **12B**, 1039–1048.
- Meibom A., Krot A.N., Robert F., Mostefaoui S., Russell S.S., Petaev M.I., Gounelle M. (2007) Nitrogen and Carbon Isotopic Composition of the Sun Inferred from a High-Temperature Solar Nebular Condensate. *The Astrophysical Journal*, Volume **656**, Issue 1, pp. L33-L36.
- Messenger S. (2002) Deuterium enrichments in interplanetary dust. *Planetary and Space Science*, **50**, 1221–1225.

- Messenger S., Stadermann F. J., Floss C., Nittler L. R., and Mukhopadhyay S. (2003) Isotopic Signatures of Presolar Materials in Interplanetary Dust. *Space Science Reviews* **106**, 155-172.
- Min K., Farley K.A., Renne P.R., Marti K. (2003) Single grain (U-Th)/He ages from phosphates in Acapulco meteorite and implications for thermal history. *Earth Planet. Sci. Lett.* **209**, 323–336.
- Mittlefehldt D.W., Lindstrom M.M., Bogard D.D., Garrison D.H., Field S.W. (1996) Acapulco- and Lodran-like achondrites: petrology, geochemistry, chronology, and origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 867–882.
- Mittlefehldt D.W., Lindstrom M.M. (1998) Petrology and geochemistry of lodranites Graves Nunataks 95209. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, A111.
- Mittlefehldt D.W. (2003) Acapulcoite-Lodranite Clan Achondrites — How Many Parent Bodies? *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **38**, Supplement, abstract no.5177.
- Mittlefehldt et al., (2007) Achondrites. *Treatise on Geochemistry*, Volume **1**, p.1-40.
- Monéger C. (1998) Graphitisabilité des résines phénoliques, thèse soutenue le 16 novembre 1998 devant l'Université d'Orléans
- Monteux J., Coltice N. Dubuffet F., Ricard Y. (2007) Thermo-mechanical adjustment after impacts during planetary growth. *Geophysical Research Letters*, Volume **34**, Issue 24.
- Monthioux M., Oberlin M., Oberlin A., Bourrat X., Boulet R. (1982) Heavy petroleum products: Microtexture and ability to graphitize, *Carbon*, Volume 20, Issue 3, 1982, Pages 167-176
- Monthioux, M. (1997). Le carbone dans tous ses états, chapter 4 : "Structures, textures et comportement thermique des solides polyaromatiques", pages 127–182. *Gordon and Breach Science Publishers*.
- Monthioux M. (2006) Nanotubes et nanofilaments de carbone. *L'actualité chimique*, n°295-296, Mars-Avril 2006, p.109-114.
- Montmerle T. (2005) The Formation of Solar-type Stars: Boundary Conditions for the Origin of Life? *Lectures in Astrobiology*, Volume **1**, Springer.
- Montmerle T., Augereau J.C., Chaussidon M., Gounelle M., Marty B., Morbidelli A. (2006), Solar System formation and early evolution : The first 100 Million years, *Earth, Moon and Planets* **98**, 39-95.
- Morbidelli A., Levison H.F., Tsiganis K., Gomes R. (2005) Chaotic capture of Jupiter's Trojan asteroids in the early Solar System. *Nature*, Volume **435**, Issue 7041, pp. 462-465.
- Mostefaoui S. and Perron C. (1994a) Carbon in the metal of Bishunpur and other ordinary chondrites. *Lunar Planet. Sci.* **XXV**, 945–946.
- Mostefaoui S., Hoppe P., Zinner E., El Goresy A. (1997) In Situ Study of Graphite with Molecular Cloud Isotopic Signatures in a Chondrule-Free Clast from a L3 Chondrite: Textures, Assemblages,

Hydrogen-, Carbon-, and Nitrogen-Isotopic Compositions. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **32**, page A94.

Mostefaoui S., Perron C., Zinner E., Saïgon G. (2000) Metal-associated carbon in primitive chondrites: Structure, isotopic composition, and origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64** (11), 1945–1964.

Mostefaoui S., Lugmair G.W., Hoppe P., El Goresy A. (2004) Evidence for live ^{60}Fe in meteorites. *New Astronomy Reviews*, Volume **48**, Issue 1-4, p. 155-159.

Nagahara H. (1992) Yamato-8002: partial melting residue on the “unique” chondrite parent body. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorit.* **5**, 191–223.

Nakamura N., Ohashi S., Kida E., Morikawa N., Yamashita K., Okano O., Kobayashi T. (2004) Late Thermal Evolution of Acapulcoites-Lodranites Parent Body: Evidence from Sm-Nd Isotopes and Trace Elements of the LEW 86220 Acapulcoite. *35th Lunar and Planetary Science Conference*, abstract no.1524.

Negro P., Pierret H., Steiler J.M. (1993) Coke state determination in the blast-furnace hearth using a tuyere probe. *Revue de métallurgie – Cahiers d’informations techniques*, Volume **90**, Issue 6, Pages 778.

Noda T., Sumiyoshi Y., Ito N. (1968) Growth of single crystals of graphite from a carbon-iron melt. *Carbon*, Volume **6**, Issue 6, December 1968, Pages 813-814.

Oberlin A., Rouchy J.P. (1971) Transformation des carbones non graphitables par traitement thermique en presence de fer, *Carbon*, Volume 9, Issue 1, January 1971, Pages 39-42, IN1-IN6, 43-46

Oberlin A., Boulmier J., Villey, M. (1980) Kerogen - Insoluble organic matter from sedimentary rocks, chapter Electron microscopy study of kerogen microtexture. *Selected criteria for determining the evolution path and evolution stage of kerogen*, pages 191–241. Editions Technip, Paris.

Oberlin A., Goma J., Rouzaud J.N. (1984) Techniques d’étude des structures et textures (microtextures) des matériaux carbonés. *Journal de chimie physique*, **81** :701–710.

Oberlin A., Bonnamy S., Bourrat X., Monthieux M., Rouzaud J.N. (1986). Electron microscopic observations on carbonization and graphitization. In : *Petroleum Derived Carbons, American Chemical Society Symposium* **303**, J.D. BACHA, J.W. NEWMAN and J.L. WHITE Eds, 5, 85-98.

Oberlin A., Rouzaud J.N. (1989) “High Resolution TEM studies of carbonization and graphitization”. In Chemistry and physics of carbon, Vol 22, Thrower P.A. (Ed.), Marcel Dekker, New-York, p. 1-143.

Oh S.M., Lee J.Y. (1987) Growth-morphology of pyrolytic carbon matrices in carbon carbon composites. *Journal of materials science letters*, Vol. **6**, Issue 11, pp.1291-1292.

Oh J.H., Deurbergue A., Rouzaud J. N., Oberlin A. et Kwak Y. H. (1991) Structural study of graphitization in the Mungyong Coalfield. *South Korea. Bull. Soc. Géol. Fr.* **162**(2), 399-407.

Owen T., Mahaffy P. R., Niemann H. B., Atreya S., et Wong M. (2001) Protosolar nitrogen.

Astrophys. J. **553**, L77–L79.

Oya A., Otani S. (1979) Catalytic graphitization of carbons by various metals. *Carbon* **17**(2), 131-137.

Palme H., Schultz L., Spettel B., Weber H.W., Wanke H., Michel-Levy M.C., Lorin J.C. (1981) The Acapulco meteorite - Chemistry, mineralogy and irradiation effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **45**, p. 727-752.

Palme H., Hutcheon I. D., Kennedy A. K., Sheng Y. J., Spettel B. (1991) Trace element distributions in minerals from a silicate inclusion in the Caddo IAB-iron meteorite. *In Lunar Planet. Sci.* **XXII**, pp. 1015–1016.

Park S.H., Jo S.M., Kim D.Y., Lee W.S., Kim B.C. (2005) Effects of iron catalyst on the formation of crystalline domain during carbonization of electrospun acrylic nanofiber. *Synthetic Metals*, Volume **150**, Issue 3, 10 May 2005, Pages 265-270.

Parthasarathy G., Srinivasan R., Vairamani M., Ravikumar K., Kunwar A.C. (1998) Occurrence of natural fullerenes in low grade metamorphosed Proterozoic shungite from Karelia, Russia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **62**, Issue 21-22, pp.3541-3544.

Pasteris J.D. (1989) In situ analysis in geological thin-sections by laser Raman microprobe spectroscopy: A cautionary note. *Appl. Spectrosc.*, **43**, 567–570.

Patzer A. Hill D.H., Boynton W.V. (2004) Evolution and classification of acapulcoites and lodranites from a chemical point of view. *Meteoritics & Planetary Science*, Vol. **39**, No. 1, p.61-85.

Pearson D.G., Boyd F.R., Haggerty S.E., Pasteris J.D., Field S.W., Nixon P.H., Pokhilenko N.P. (1994) The characterisation and origin of graphite in cratonic lithospheric mantle: a petrological carbon isotope and Raman spectroscopic study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Volume **115**, Issue 4, pp.449-466.

Pellas P. Fiéni C., Trierloff M., Jessberger E.K. (1997) The cooling history of the Acapulco meteorite as recorded by the ²⁴⁴Pu and ⁴⁰Ar-³⁹Ar chronometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume **61**, Issue 16, p. 3477-3501.

Perraki M., Proyer A., Mposkos E., Kaindl R., Hoinkes G. (2006) Raman micro-spectroscopy on diamond, graphite and other carbon polymorphs from the ultrahigh-pressure metamorphic Kimi Complex of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece. *Earth and Planetary Science Letters*, **241**, p.672-685.

Piani L., Robert F., Beyssac O., Binet L., Bourot-Denise M., Derenne S., Le Guillou C., Marrocchi Y., Mostefaoui S., Rouzaud J.N., Thomen A. (2012) Structure, composition and location of organic matter in the enstatite chondrite Sahara 97096 (EH3). *Meteoritics & Planetary Science*, Volume **47**, Issue 1, pp. 8-29.

Pinault M., Mayne-L'Hermite M., Reynaud C., Beyssac O., Rouzaud J.N., Clinard C. (2004) Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis : growth mechanisms and post-annealing effects. *Diamond and Related Materials* **13**, 1266-1269.

Pinilla J.L., Utrilla R., Karn R.K., Suelves I., La'zaro M.J., Moliner R., Garc  A.B., Rouzaud J.N. (2011) High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume **36**, Issue 13, Pages 7832-7843.

Pizzarello S. Huang Y., Becker L., Poreda R.J., Nieman R.A., Cooper G., Williams M. (2001) The Organic Content of the Tagish Lake Meteorite. *Science*, Volume **293**, Issue 5538, pp. 2236-2239.

Powell B.N. (1971) Petrology and chemistry of mesosiderites: II. Silicate textures and compositions and metal-silicate relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 5–34.

Pradhan S.K., Nayak B.B., Mohapatra B.K., Mishra B.K. (2007) Micro Raman spectroscopy and electron probe microanalysis of graphite spherulites and flakes in cast iron. *Metallurgical and materials transactions a-physical metallurgy and materials science*, vol. **38A**, Issue 10, pp. 2362-2370.

Prinz M., Waggoner D. G., and Hamilton P. J. (1980) Winonaite: a primitive achondritic group related to silicate inclusions in IAB irons. *In Lunar Planet. Sci.* **XI**, pp. 902–904.

Prinz M., Nehru C.E., Delaney J.S., and Weisberg M. (1983) Silicates in IAB and IIICD irons, winonaite, lodranite, and Brachina: a primitive and modified primitive group. *In Lunar Planet. Sci.* **XIV**, pp. 616–617.

Quirico E., Raynal P. I., and Bourot-Denise M. (2003) Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**, 795-811.

Quirico E., Bonal L., Bourot-Denise M., Montagnac G. (2006) Metamorphic History of Pristine Chondrites as Revealed by Organic Matter: A New Petrologic Classification. *Meteoritics & Planetary Science*, Vol. **41**, Supplement, p.5305.

Quirico E., Montagnac G., Rouzaud J. N., Bonal L., Bourot-Denise M., Duber S., and Reynard B. (2009) Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 185-193.

Quirico E., Bourot-denise M., Robin C., Montagnac G., and Beck P. (2011) A reappraisal of the metamorphic history of EH3 and EL3 enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 3088-3102.

Quitt  G., Birck J.L. (2004) Tungsten isotopes in eucrites revisited and the initial $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ of the solar system based on iron meteorite data. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume **219**, Issue 3-4, p. 201-207.

Ramdohr P. (1973) The opaque minerals in stony meteorites. Elsevier.

Raynal, P. (2003). Etude en laboratoire de matière extraterrestre : implications pour la physico-chimie du système solaire primitif. PhD thesis, Université Paris 6.

Remusat L., Palhol F., Robert F., Derenne S., and France-Lanord C. (2006) Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites: A solar system origin? *Earth Planet. Sci. Lett.* **243**, 15-25.

- Remusat L., Robert F., Derenne S. (2007) The insoluble organic matter in carbonaceous chondrites: Chemical structure, isotopic composition and origin. *Comptes Rendus Geosciences*, vol. **339**, issue 14-15, pp. 895-906.
- Rémusat L., Le Guillou C., Rouzaud J. N., Binet L., Derenne S., Robert F. (2008) Molecular study of insoluble organic matter in Kainsaz CO3 carbonaceous chondrite: Comparison with CI and CM IOM. *Meteoritics and planetary Science* **43** (7), 1099-1111.
- Remusat L., Robert F., Meibom A., Mostefaoui S., Delpoux O., Binet L., Gourier D., and Derenne S. (2009) Proto-Planetary Disk Chemistry Recorded by D-Rich Organic Radicals in Carbonaceous Chondrites. *The Astrophysical Journal* **698**, 2087-2092.
- Remusat L., Guan Y., Wang Y., Eiler J.M. (2010) Accretion and Preservation of D-rich Organic Particles in Carbonaceous Chondrites: Evidence for Important Transport in the Early Solar System Nebula. *The Astrophysical Journal*, Volume **713**, Issue 2, pp. 1048-1058.
- Remusat L., Rouzaud J.N., Charon E., Le Guillou C., Guan Y., Eiler J. (2012) Carbonaceous phases in Abee Enstatite chondrites: relationships between graphite and the most D-depleted organic matter found in chondrites. *Geochemica et Cosmochemica Acta*,
- Renne P.R. (2000) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age of plagioclase from Acapulco meteorite and the problem of systematic errors in cosmochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume **175**, Issue 1-2, p. 13-26.
- Ricard Y., Šrámek O., Dubuffet F. (2009) A multi-phase model of runaway core-mantle segregation in planetary embryos. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume **284**, Issue 1-2, p.144-150.
- P.C Rickwood, Morna Mathias (1970), Diamondiferous eclogite xenoliths in kimberlite Original Research Article *Lithos*, Volume 3, Issue 3, Pages 223-235
- Robert F., Epstein S. (1982) The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **46**, Jan. 1982, p. 81-95.
- Robert F., Mostefaoui S., Aléon J., Derenne S., Remusat L., Meibom A. (2006) NanoSIMS H, C, N, and O-Isotopic Study of Insoluble Organic Matter in Murchison. *37th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, abstract no.1301.
- Robertson J. (1986) Amorphous carbon. *Advances in Physics*, vol. **35**, Issue 4, p.317-374.
- Robertson J. (1996) Recombination and photoluminescence mechanism in hydrogenated amorphous carbon. *Physical Review B*, Volume **53**, Issue 24, pp.16302-16305.
- Robertson J. (2002) Properties and prospects for non-crystalline carbons. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. **299-302**, pp. 798-804.
- Rosman JR, Taylor PD (1998) Isotopic compositions of the elements (technical report): commission on atomic weights and isotopic abundances. *Pure Appl Chem* **70**, 217-235.
- Ross J.V., Bustin R.M., Rouzaud J.N. (1991). Graphitization of high-rank coals-the role of shear

strain : experimental considerations, *Org. Geochem.*, **5**, 585-596.

Rouzaud J.N., Oberlin A. Beny-Bassez C. (1983) Carbon-films: structure and microtexture (optical and electron microscopy, raman spectroscopy). *Thin solid films*, vol. **105**, issue 1, p.75-96.

Rouzaud J. N. (1984) Relations entre la microtexture et les propriétés des matériaux carbonés– Applications à la caractérisation des charbons. Thèse de l'université d'Orléans.

Rouzaud J.N., Totino E., Guet J.M., Kister J., Muller J.F. (1988). Influence of the grinding of coals and their macerals on their pyrolysis. *Fuel Process. Technol.*, **20**, 133-142.

Rouzaud J.N. et Oberlin A. (1989). Structure, microtexture and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. *Carbon*, **27**, 517-529.

Rouzaud J.N., Oberlin A. (1990) The characterization of coals and cokes by Transmission Electron Microscopy. "Advanced Methodologies in Coal Characterization", Charcosset H. et Nickel-Pepin-Donat. B.Eds, *Elsevier*, Chap. 17, pp. 311-355.

Rouzaud J.N. (1990). Contribution of transmission electron microscopy to the study of the coal carbonization processes, *Fuel Process. Technol.*, **24**, 55-69 et in "Coal Characterization for Conversion Processes 1989", W. PRINS, K.A. NATER, H.A.G. CHERMIN and J.A. MOULIJN Eds, *Elsevier*, pp. 55-69.

Rouzaud J.N., Deldicque D., Velde B. (2012) Raman microspectrometry study of carbonization processes. First promising application in archaeology. Extended abstract, Carbon 2012 du 17 au 22 juin 2012.

Rubie D.C., Mann U., Frost D.J., Kegler P., Holzheid A., Palme H. (2007) Heterogeneous Earth Accretion and Incomplete Metal-Silicate Re-equilibration at High Pressure During Core Formation. American Geophysical Union, Fall Meeting 2007, abstract #U11A-0015.

Rubin A.E. (2003) Chromite–plagioclase assemblages as a new shock indicator; Implications for the shock and thermal histories of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2695–2709.

Rubin A.E. (2007) Petrogenesis of acapulcoites and lodranites: A shock-melting model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume **71**, Issue 9, p. 2383-2401.

Rugel G., Faestermann T., Knie K., Korschinek G., Poutivtsev M., Schumann D., Kivel N., Günther-Leopold I., Weinreich R., Wohlmuther M. (2009) New Measurement of the Fe60 Half-Life. *Physical Review Letters*, vol. **103**, Issue 7, id. 072502.

Sackett W. M. (1978) Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 571-580.

Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R. and Pöschl U. (2005) Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* **43**, 1731-1732.

Sandford S.A., Bernstein M.P., Allamandola L.J., Goorvitch D., Teixeira T.C.V.S. (2001) The Abundances of Solid N₂ and Gaseous CO₂ in Interstellar Dense Molecular Clouds. *The*

Astrophysical Journal, Volume **548**, Issue 2, pp. 836-851.

Sangély L., Chaussidon M., Michels R., Huault V. (2005) Microanalysis of carbon isotope composition in organic matter by secondary ion mass spectrometry. *Chemical geology*, vol. **223**, Issue 4, pp. 179-195.

Sanghoon Jung, Takashi I., Hideo N. (2008) Critical conditions for formation of spheroidal graphite. *Materials science and engineering A-structural materials properties microstructure and processing*, vol. **476**, Issue 1-2, pp. 350-356.

Schultz L., Palme H., Spettel B., Weber H.W., Wanke H., Christophe M.L.M., Lorin J.C. (1982) Allan Hills 77081– an unusual stony meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **61**, 23–31.

Scott E. R. D., Brearley A. J., Keil K., Grady M. M., Pillinger C. T., Clayton R. N., Mayeda T. K., Wieler R., and Signer P. (1988) Nature and origin of C-rich ordinary chondrites and chondritic clasts. *Proc.Lunar Planet. Sci. Conf.* **18th**, 513–523.

Scott E.R.D, Krot A.N. (2003) Chondrites and their Components. *Treatise on Geochemistry*, Volume **1**. Editor: Andrew M. Davis. pp. 711, Elsevier, p.143-200.

Sears, D., Grossman, J., Melcher, C., Ross, L., and Mils, A. (1980). Measuring metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites. *Nature*, **287**, p.791–795.

Sears, D., Kallemeyn, G., and Wasson, J. (1982). The compositional classification of chondrites. II. The enstatite chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, p.597–608.

Sears D., Batchelor J., Lu J., Keck B. (1991). Metamorphism of CO and CO-like chondrites and comparisons with type 3 ordinary chondrites. *Proc. NIPR Symp. Antarc. Meteorites*, **4**, p.319–343.

Shukolyukov A., Lugmair G.W. (1993) Live Iron-60 in the early solar system. *Science*, vol. 259, no. 5098, p. 1138-1142.

Smith P.P.K., Buseck P.R. (1981) Graphitic carbon in the Allende meteorite: A microstructural study. *Science*, **212**, 322.

Sobolev Jr. N.V. (1968), Eclogite clinopyroxenes from the kimberlite pipes of Yakutia. *Original Research Article Lithos*, Volume **1**, Issue 1, Pages 54-57

Srinivasan G., Ulyanov A.A., Goswami J.N. (1994) Ca-41 in the early solar system. *The Astrophysical Journal*, Part 2 - Letters, vol. **431**, no. 1, p. L67-L70.

Sturgeon G., Marti K. (1991) Nitrogen isotopic signatures in the Acapulco meteorite. *Lunar and Planetary Science Conference*, **21st**, Proceedings A91-42332 17-91, p. 523-525.

Tachibana S., Huss G.R. (2003) The Initial Abundance of ⁶⁰Fe in the Solar System. *The Astrophysical Journal*, Volume **588**, Issue 1, pp. L41-L44.

Takeda H., Yugami K., Bogard D.D., and Miyamoto M. (1997) Plagioclase-augite-rich gabbro in the Caddo County IAB iron and the missing basalts associated with iron meteorites. *In Lunar Planet. Sci.* **XXVIII**, pp. 1409–1410.

- Takeda H., Bogard D. D., Mittlefehldt D. W., and Garrison D. H. (2000) Mineralogy, petrology, chemistry, and ^{39}Ar – ^{40}Ar and exposure ages of the Caddo County IAB iron: evidence for early partial melt segregation of a gabbro area rich in plagioclase-diopside. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1311–1327.
- Tanaka K.K., Tanaka H., Nakazawa K. (2000) Non-Equilibrium Condensation of Dust Grains in the Protoplanetary Disk. *American Astronomical Society*, DPS Meeting #32, #53.09; Bulletin of the American Astronomical Society, Vol. **32**, p.1102.
- Tartera J., Marsal M., Varela-Castro G., de Zabalegui E.O. (2009) Looking at graphite spheroids. *International Journal of metalcasting*, vol. **3**, Issue 4, pp. 7-17.
- Tissot B.P., Welte D.H. (1978) Petroleum formation and occurrence. *Springer-Verlag*, Berlin, p.538.
- Touboul M., Kleine T., Bourdon B., van Orman J.A., Maden C., Zipfel J. (2009) Hf-W thermochronometry: II. Accretion and thermal history of the acapulcoite-lodranite parent body. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume **284**, Issue 1-2, p. 168-178.
- Touzain P., Balasooriya N., Bandaranayake K., Descolas-Gros C. (2010) Vein graphite from the Bogala and Kahatagaha-Kolongahamines, Sri Lanka: a possible origin. *Canadian mineralogist*, Vol. **48**, Issue 6, pp.1373-1384.
- Tsiganis K., Gomes R., Morbidelli A., Levison H.F. (2005) Origin of the orbital architecture of the giant planets of the Solar System. *Nature*, Volume **435**, Issue 7041, pp. 459-461.
- Tuinstra F., König J. L. (1970) Raman spectra of graphite. *Journal of chemical physics*, vol. **53**, Issue 3, pp.1126.
- Vandenbroucke M., Largeau C. (2007) Kerogen origin, evolution and structure, Organic Geochemistry. 224 pages.
- Van Schmus W., Wood J. (1967) A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **31**, pp.747–765.
- M. Villey, A. Oberlin, A. Combaz (1979) Influence of elemental composition on carbonization pyrolysis of sporopollenin and lignite as models of kerogens Carbon, Volume 17, Issue 1, 1979, Pages 77-86
- Villey M., Oberlin A., Combaz A. (1979) Influence of elemental composition on carbonization pyrolysis of sporopollenin and lignite as models of kerogens. *Carbon*, Vol. **17**, Issue 1, pp.77-86.
- Walsh K.J., Morbidelli A., Raymond S.N., O'Brien D.P., Mandell A.M. (2011) A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature*, Volume **475**, Issue 7355, pp. 206-209.
- Wang A., Dhamenincourt P., Dubessy J., Guerard D., Landais P., Lelaurain M. (1989) Characterization of graphite alteration in an uranium deposit by micro-Raman spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. *Carbon*, Volume **27**, Issue 2, 1989, Pages 209-218.

- Wang W., Thomas K.M., Poultney R.M., Willmers R.R. (1995) Iron catalysed graphitisation in the blast furnace. *Carbon*, Volume **33**, Issue 11, 1995, Pages 1525-1535.
- Wang, Y., Huang, Y., Alexander, C., Fogel, M., and Cody, G. (2005). Compound-specific hydrogen isotope analyses of insoluble organic material from different carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, p.3711–3721.
- Wasson J.T., Kallemeyn G.W. (1988) Compositions of chondrites. *Royal Society, Philosophical Transactions, Series A*, vol. **325**, no. 1587, July 29, 1988, p. 535-544.
- Weidenschilling S. J, Spaute, D, Davis, D. R, Marzari, F, Ohtsuki, K. (1997), Accretional Evolution of a Planetary Swarm. *Icarus* 128, 429-455
- Wetherill G.W, Stewart G.R. (1989), Accumulation of a swarm of small planetesimals. *Icarus* 77, 330-357.
- Wetherill G.W., Stewart G.R. (1989), Accumulation of a swarm of small planetesimals. *Icarus*, vol. **77**, Feb. 1989, pt. 1, p. 330-357.
- Wiens R.C., Bochsler P., Burnett D.S., Wimmer-Schweingruber R.F. (2004) Solar and solar wind isotopic compositions. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume **226**, Issue 3-4, p. 549-565.
- Whiticar M. J. (1996) Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases. *Int. J. Coal Geol.* **32**, 191-215.
- Wopenka, B. and Pasteris, J. D. (1993) Structural characterization of kerogens to granulite facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist* **78**, 533–557.
- Woolum D.S., Cassen P. (1999) Astronomical constraints on nebular temperatures: Implications for planetesimal formation. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **34**, no. 6, pp. 897-907.
- Yagi T. Utsumi W. Yamakata M.A., Kikegawa T., Shimomura O. (1992) High-pressure in situ x-ray-diffraction study of the phase transformation from graphite to hexagonal diamond at room temperature. *Physical Review B (Condensed Matter)*, Volume **46**, Issue 10, pp.6031-6039.
- Yabuta H., Williams L.B., Cody G.D., Alexander C.M.O.D., Pizzarello S. (2007) The insoluble carbonaceous material of CM chondrites: A possible source of discrete organic compounds under hydrothermal conditions. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. **42**, Issue 1, p.37-48.
- Yanai K., Kojima H. (1991) Yamato-74063: chondritic meteorite classified between E and H chondrite groups. *Proc. NIPR Symp.: Antarct. Meteorit.* **4**, 118–130.
- Yang, J. and Epstein, S. (1983). Interstellar organic matter in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, p.2199–2216.
- Yi S., Demarque P. Kim Y.C., Lee Y.W., Ree C.H., Lejeune T., Barnes S. (2001) Toward Better Age Estimates for Stellar Populations: The Y2 Isochrones for Solar Mixture. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, Volume 136, Issue 2, pp. 417-437.
- Yoshino T., Walter M.J., Katsura T. (2003) Core formation in planetesimals triggered by permeable flow. *Nature*, Volume **422**, Issue 6928, pp. 154-157.

Yugami K., Takeda H., Kojima H., Miyamoto M. (1997) Modal abundances of minerals of primitive achondrites and the endmember mineral assemblage of the differentiation trend. Antarctic Meteorites XXII. Papers presented to the 22nd Symposium on Antarctic Meteorites, p. 220-222.

Zema M., Domeneghetti M.C., Molin G.M. (1996) Thermal history of Acapulco and ALHA81261 acapulcoites constrained by Fe²⁺-Mg ordering in orthopyroxene. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. **144**, Issue 3-4, p. 359-367.

Zinner E. (1988) *Interstellar cloud material in meteorites*. In Meteorites and the Early Solar System (eds. J. F. Kerridge and M. S. Mathews). University of Arizona Press, Tucson, pp. 956–983.

Zinner E. (1998a) Stellar nucleosynthesis and the isotopic composition of presolar grains from primitive meteorites. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **26**, 147–188.

Zinner E.K. (2003) Presolars Grains. Treatise of Geochemistry. Elsevier

Zipfel J., Palme H., Kennedy A.K., Hutcheon I.D. (1995) Chemical composition and origin of the Acapulco meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. **59**, Issue 17, pp.3607-3627.

Zipfel J., Hutcheon I.D., Marti K. (1997) Carbon isotopic composition of graphite grains in the EL Taco IAB iron meteorite. **28th Annual Lunar and Planetary Science Conference**, p. 627.